

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-272665

(43)Date of publication of application : 26.09.2003

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
 C08F 8/38
 H01B 1/06
 H01B 13/00
 H01M 8/10

(21)Application number : 2002-076775

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 19.03.2002

(72)Inventor : TSUZUKI TOSHIMITSU
 NAKAJIMA TAKEHIKO
 YAMAMOTO TAKASHI
 ISHIHARA KAZUAKI

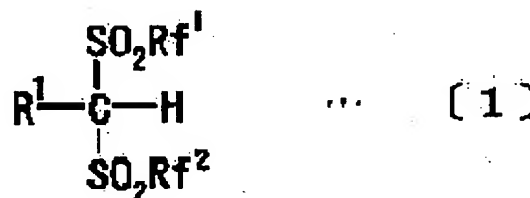
(54) POLYMER ELECTROLYTE FILM AND ITS MANUFACTURING METHOD AS WELL AS FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer electrolyte film having proton conductivity even at a low moisture content.

SOLUTION: A compound expressed in formula [1] is structured from a polymer material retained by an organic polymer resin.

R1 is a substituted or non-substituted aryl group, Rf1 and Rf2 denote perfluoroalkyl groups independently of each other. That is, having an ultra-strong acid group makes a high degree of dissociation of the proton, so that a high proton conductivity is realized without in intermediary of water. When adopted for a fuel cell, there is no need of humidifying gas, so that a humidifier in the gas can be omitted or simplified which leads to lower cost of the fuel cell.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

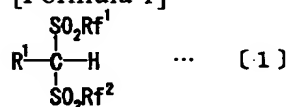
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Polyelectrolyte film characterized by the aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with a general formula [1] consisting of giant-molecule support mold aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane supported by organic giant-molecule resin.

[Formula 1]



(Among a formula [1], R1 carries out mutually-independent [of a permutation or an unsubstituted aryl group, and Rf1 and Rf2], and shows a perfluoroalkyl radical.)

[Claim 2] Said organic macromolecule resin is polyelectrolyte film according to claim 1 which is the resin polymer which generates an anion by making a basic reaction agent act.

[Claim 3] Said resin polymer is polyelectrolyte film according to claim 2 which has a permutation or an unsubstituted aryl group in intramolecular.

[Claim 4] Said resin polymer is polyelectrolyte film according to claim 3 which is polystyrene resin.

[Claim 5] R1 in said general formula [1] is polyelectrolyte film according to claim 1 to 4 which is the aryl group permuted by the electrophilic substituent, and is supported by the organic macromolecule by the reaction of this electrophilic substituent and the anion of said organic macromolecule resin.

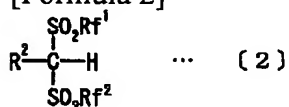
[Claim 6] Both Rf1 and Rf2 in said general formula [1] are polyelectrolyte film according to claim 1 to 5 which is a trifluoromethyl radical.

[Claim 7] R1 in said general formula [1] is polyelectrolyte film according to claim 1 to 6 chosen from the group which consists of a phenyl group, naphthyl group, 2 and 4, 6-trimethyl phenyl radical, 4-(trifluoromethyl) phenyl group, 3, and 5-bis(trifluoromethyl) phenyl group and a ** NTAFURUORO phenyl group.

[Claim 8] The aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with said general formula [1] Phenyl bis(TORIFURIRU) methane, 2-naphthyl bis(TORIFURIRU) methane, 1-naphthyl bis(TORIFURIRU) methane, 2 and 4, 6-trimethyl phenyl bis(TORIFURIRU) methane, 4-(trifluoromethyl) phenyl bis(TORIFURIRU) methane, Polyelectrolyte film according to claim 1 to 7 chosen from the group which consists of 3 and 5-bis(trifluoromethyl) phenyl bis(TORIFURIRU) methane and ** NTAFURUORO phenyl bis(TORIFURIRU) methane.

[Claim 9] The manufacture approach of the polyelectrolyte film characterize by have the process which the resin polymer which be the manufacture approach of the polyelectrolyte film according to claim 1 to 8, and an anion generate by make a basic reaction agent act, and the metal salt of the aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane express with a general formula [2] be make to react, and compound polymeric materials, and the process which produce these polymeric materials.

[Formula 2]



(Among a formula [2], mutually-independent [of the aryl group in which R2 has an electrophilic substituent, and Rf1 and Rf2] is carried out, and they show a perfluoroalkyl radical.)

[Claim 10] Said resin polymer is the manufacture approach of the polyelectrolyte film according to claim 9

which is a halo alkyl resin polymer.

[Claim 11] Said halo alkyl resin polymer is the manufacture approach of the polyelectrolyte film according to claim 10 which is halogeno polystyrene resin.

[Claim 12] Said halogeno polystyrene resin is the manufacture approach of the polyelectrolyte film according to claim 11 which is 4-BUROMO polystyrene resin.

[Claim 13] The metal salt of the aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with said general formula [2] is the manufacture approach of the polyelectrolyte film according to claim 9 to 12 which is one which is chosen from the group which consists of alkali metals, an alkaline-earth-metal element, a transition-metals element, boron, silicon, aluminum, tin, zinc, and a bismuth of metal salts.

[Claim 14] Said metal salt is the manufacture approach of the polyelectrolyte film according to claim 13 which is Shio of one of metallic elements chosen from a scandium, an yttrium, a lanthanoids, copper, silver, titanium, a zirconium, or a hafnium.

[Claim 15] The metal salt of the aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with said general formula [2] is the manufacture approach of the polyelectrolyte film according to claim 9 to 13 which is lithium salt of ** NTAFURUORO phenyl-bis(trifluoromethyl sulfone) methyl.

[Claim 16] Said basic reaction agent is the manufacture approach of the polyelectrolyte film according to claim 9 to 15 which is butyl lithium.

[Claim 17] The manufacture approach of the polyelectrolyte film according to claim 9 to 16 using benzene and the mixture of a tetrahydrofuran as a solvent in the process which compounds said giant molecule.

[Claim 18] The fuel cell characterized by carrying out two or more laminatings of the fuel cell cel which consists of a separator which **** the reaction pole which **** both sides of the polyelectrolyte film according to claim 1 to 8 and this polyelectrolyte film, and this reaction pole.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About a polyelectrolyte, in detail, this invention relates to the fuel cell which used the polyelectrolyte film for the polyelectrolyte film which can be made into the easy fuel cell of ambient atmosphere control, and its manufacture approach list, when it applies as electrolytes, such as a solid polymer electrolyte mold fuel cell (PEFC).

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, it is more clean from an environmental problem, a resource problem, etc., the energy source with high effectiveness is searched for, and the fuel cell is expected. A fuel cell is equipment which transforms into direct electrical energy the chemical energy which a fuel has according to electrochemical reaction, and can realize high energy efficiency theoretically.

[0003] Also in such a fuel cell, a solid polymer electrolyte mold fuel cell (PEFC) can be operated under lower temperature conditions, it has many advantages also from safety or a viewpoint of a miniaturization, and various applications are examined. This PEFC is equipped with the polyelectrolyte film which consists of a polyelectrolyte as an electrolyte. High ionic conductivity is demanded of the polyelectrolyte film. The perfluoro-sulfonic-acid system resin (for example, Nafion, Du Pont make) which introduced the sulfonic group as an ion exchange group which realizes ion conductivity has been used to the giant molecule with which the conventional polyelectrolyte film makes perfluoro-carbon a subject.

[0004] Proton conductivity has discovered the polyelectrolyte film which consists of perfluoro-sulfonic-acid system resin through the water incorporated in the film. Therefore, a fall of the water content in the film reduces proton conductivity. It is carrying out by humidifying the anode and cathode gas which are supplied to an electrode in the case of a generation of electrical energy as the control approach of the water content in the polyelectrolyte film in the conventional fuel cell. For humidifying gas, it is necessary to introduce a humidifier into a gas passageway.

[0005] Moreover, although there are some which adopt as the polyelectrolyte film the solid polymer electrolyte constituent which can discover proper proton conductivity by giving the capacity which generates water to the polyelectrolyte film itself as indicated by JP,7-90111,A The moisture content needed to be controlled through an anode, cathode gas, etc. which are the purpose which removes excessive water out of grant or the film depending on the amount of the water generated within the polyelectrolyte film, and supply insufficient water into the film at an electrode.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, if a material with high proton conductivity can be obtained even if the water content in the film is low as polyelectrolyte film, control of the water content of the polyelectrolyte film with a humidifier etc. becomes unnecessary, and low cost-ization of a fuel cell can be attained.

[0007] So, let it to offer the approach of manufacturing the polyelectrolyte film which can discover proton conductivity sufficient also with low water content, and its polyelectrolyte film be the technical problem which should be solved in this invention. Moreover, let it to offer the fuel cell which adopted such polyelectrolyte film be the technical problem which should be solved in this invention.

[0008]

[The means for solving a technical problem and an effect of the invention] In order to discover proton conductivity even if the water content in the polyelectrolyte film is low as a result of inquiring wholeheartedly, this invention persons hit on an idea to introduce a super-strong acid radical into the intramolecular of the macromolecule which constitutes the polyelectrolyte film, in order to solve the above-

mentioned technical problem.

[0009] It is thought that a super-strong acid radical can discover proton conductivity through water since the proton degree of dissociation is very high. In addition, water retention is maintained by ion exchange groups, such as a sulfone radical, and the ether linkage of a hydrophilic property, and the conventional polyelectrolyte film is considered that ion (proton) conduction has taken place through the water in this film.

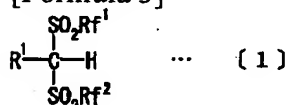
[0010] In introducing a super-strong acid radical into intramolecular, this invention persons paid their attention to the trifluoromethane sulfonyl group ($-\text{SO}_2\text{CF}_3$; TORIFURIRU, Tf). The trifluoromethane sulfonyl group is known as one of the strongest electron withdrawing groups, and there is work which raises the proton acid nature of the alpha position (66.301 J. Am.Chem.Soc.96. 2275, 1974, Synthesis, 691, 1997.J.FluorineChem. 1994). For example, bis(TORIFURIRU) methane (CH_2Tf_2 ; $\text{pK}_3(\text{H}_2\text{O}) = -1$) (J. 1510 Am.Chem.Soc.106, 1984) and phenyl bis(TORIFURIRU) methane (PhCHTf_2 ; $\text{pK}_6(\text{MeCN}) = 7.83$) (J. 7868 Org.Chem.63, 1998) are strong acid without oxidizing power. Proper acidity **Gacid (gaseous state) estimated by Koppel and others is $:\text{MeSO}_3\text{H}(315.0) < \text{CH}_2\text{Tf}_2(310.5) < \text{PhCHTf}_2(310.3) < \text{TfOH}(299.5) < \text{NHTf}_2(291.8) < \text{CHTf}_3(289.0)$ which is as follows (J. 3047 Am.Chem.Soc.116, 1994).

[0011] this invention persons compound ** NTAFURUORO phenyl bis(TORIFURIRU) methane by using trifluoromethane sulfinic-acid sodium (TfNa) and a trifluoro methansulfonic acid anhydride (Tf_2O) for the electrophilic reaction agent as a source of TORIFURIRU. Lithium ** NTAFURUORO phenyl bis(TORIFURIRU) methide is compounded by making this ** NTAFURUORO phenyl bis(TORIFURIRU) methane and $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ react in diethylether. This lithium ** NTAFURUORO phenyl bis(TORIFURIRU) methide and 4-promo polystyrene resin It is made to react in benzene and the mixed solvent of THF under existence of butyl lithium. The polystyrene ***** NTAFURUORO phenyl bis(TORIFURIRU) methane obtained by carrying out the nucleophilic substitution of the phenyl anion of polystyrene resin to the para position of ** NTAFURUORO phenyl bis(TORIFURIRU) methane specifically It finds out becoming the outstanding polyelectrolyte film in a fuel cell, and came to complete this invention.

[0012] That is, it is characterized by the polyelectrolyte film of this invention consisting of giant-molecule support mold aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane with which the aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with a general formula [1] was supported by organic giant-molecule resin (claim 1).

[0013]

[Formula 3]



[0014] (Among a formula [1], R^1 carries out mutually-independent [of a permutation or an unsubstituted aryl group, and Rf^1 and Rf^2], and shows a perfluoroalkyl radical.)

That is, the polyelectrolyte film of this invention is having a super-strong acid radical, and even if the degree of dissociation of a proton is high and does not mind water, it can discover high proton conductivity.

Consequently, since it becomes unnecessary to humidify positively in gas and the humidifier to the inside of gas can be omitted or simplified when it applies to a fuel cell, it can contribute to low cost-ization of a fuel cell.

[0015] And it is desirable that said organic macromolecule resin is a resin polymer which generates an anion by making a basic reaction agent act (claim 2). It becomes possible to make aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane react easily, and to support it with adopting the organic giant-molecule resin which can generate an anion. It is concretely desirable as said resin polymer that it is especially polystyrene resin to have a permutation or an unsubstituted aryl group in intramolecular preferably (claim 3) (claim 4).

[0016] Moreover, R^1 in the aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with a general formula [1] can be made to react easily with the anion of organic macromolecule resin, and can be easily supported with considering as the aryl group permuted by the electrophilic substituent to organic macromolecule resin.

[0017] And they are a trifluoromethyl radical, and since proton conductivity of both the two [Rf^1 and Rf^2] in said general formula [1] can improve more, they are desirable (claim 6).

[0018] Moreover, it is desirable that R^1 in said general formula [1] is chosen from the group which consists of a phenyl group, naphthyl group, 2 and 4, 6-trimethyl phenyl radical, 4-(trifluoromethyl) phenyl group, 3, and 5-bis(trifluoromethyl) phenyl group and a ** NTAFURUORO phenyl group (claim 7).

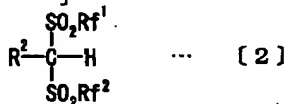
[0019] And the aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with said general formula [1] again Phenyl bis(TORIFURIRU) methane, 2-naphthyl bis(TORIFURIRU) methane, 1-naphthyl bis

(TORIFURIRU) methane, 2 and 4, 6-trimethyl phenyl bis(TORIFURIRU) methane, It is desirable to be chosen from the group which consists of 4-(trifluoromethyl) phenyl bis(TORIFURIRU) methane, 3, and 5-bis(trifluoromethyl) phenyl bis(TORIFURIRU) methane and ** NTAUFURUORO phenyl bis (TORIFURIRU) methane (claim 8).

[0020] And the manufacture approach of the polyelectrolyte film of this invention which solves said technical problem The resin polymer which is the manufacture approach of the polyelectrolyte film of one of this inventions mentioned above, and an anion generates by making a basic reaction agent act, It is characterized by having the process which the metal salt of the aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with a general formula [2] is made to react, and compounds polymeric materials, and the process which produces these polymeric materials (claim 8).

[0021]

[Formula 4]



[0022] (Among a formula [2], mutually-independent [of the aryl group in which R2 has an electrophilic substituent, and Rf1 and Rf2] is carried out, and they show a perfluoroalkyl radical.)

And it is desirable that said resin polymer is a halo alkyl resin polymer (claim 10), and it is more desirable that the halo alkyl resin polymer is halogeno polystyrene resin (claim 11). Moreover, it is still more desirable that the halogeno polystyrene resin is 4-BUROMO polystyrene resin (claim 12).

[0023] Moreover, it is desirable that the metal salts of the aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with said general formula [2] are one which is chosen from the group which consists of alkali metals, an alkaline-earth-metal element, a transition-metals element, boron, silicon, aluminum, tin, zinc, and a bismuth of metal salts (claim 13). Moreover, it is more desirable that he is Shio of one of metallic elements chosen from a scandium, an yttrium, a lanthanoids, copper, silver, titanium, a zirconium, or a hafnium as the metal salt (claim 14). Furthermore, it is desirable that the metal salt of the aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with said general formula [2] is lithium salt of ** NTAUFURUORO phenyl-bis (trifluoromethyl sulfone) methyl (claim 15).

[0024] And it is desirable that said basic reaction agent is butyl lithium again (claim 16). Moreover, it is desirable to use benzene and the mixture of a tetrahydrofuran as a solvent in the process which compounds said giant molecule (claim 17).

[0025] Furthermore, it is characterized by the fuel cell of this invention which solves said technical problem carrying out two or more laminatings of the fuel cell cel which consists of a separator which **** the reaction pole which **** both sides of the above-mentioned polyelectrolyte film and this polyelectrolyte film, and this reaction pole (claim 18).

[0026] Even if the water content in the film is low as mentioned above, a humidifier can be omitted or simplified by adopting the polyelectrolyte film in which high proton conductivity is shown, and low cost-ization can be attained as a fuel cell.

[0027]

[Embodiment of the Invention] (Polyelectrolyte film) The polyelectrolyte film of this invention produces giant-molecule support mold aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane, and is constituted. Since the approach of producing this giant-molecule support mold aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane is collectively explained by the manufacture approach of the polyelectrolyte film mentioned later, explanation here is omitted.

[0028] Giant-molecule support mold aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane supports the aryl bis (perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with a general formula [1] (R1 carries out mutually-independent [of a permutation or an unsubstituted aryl group, and Rf1 and Rf2], and shows a perfluoroalkyl radical among a formula [1].) to organic giant-molecule resin.

[0029] It will not be restricted especially if it is chemical as an approach and/or the physical method which support aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane to organic macromolecule resin. For example, what was chemically supported by the resin polymer which can generate an anion by the basic reaction agent is desirable. Specifically, what was chemically supported by the reaction of the electrophilic substituent of the aryl group of aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane and the anion of organic macromolecule resin can be illustrated.

[0030] As a resin polymer which can generate an anion by the basic reaction agent, the resin polymer which

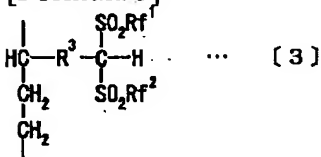
has a permutation or an unsubstituted aryl group in intramolecular can be illustrated. Specifically, polystyrene resin, mel field resin, etc. can be illustrated. Macromolecule polymers, such as polystyrene resin as support which supports these aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane, may be homopolymers, and may be copolymers. Since a basic reaction agent is explained in the manufacture approach of the polyelectrolyte film mentioned later, explanation here is omitted.

[0031] Furthermore, it is desirable from a viewpoint of the improvement in resistance to the severe ambient atmosphere in a fuel cell to contain a fluorine element in the chemical structure as organic macromolecule resin. For example, the organic macromolecule resin which graft-ized the resin polymer which can generate an anion by the above-mentioned basic reaction agent in fluororesins, such as an ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE), can be illustrated.

[0032] Moreover, when the aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with a general formula [1] is pentafluorophenyl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane, since what set at least to the rose and was supported by organic macromolecule resin can compound simple, it is advantageous. And the polystyrene support mold aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with a general formula [3] as giant-molecule support mold aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane with which the aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with a general formula [1] was supported by polystyrene resin again can be illustrated.

[0033]

[Formula 5]



[0034] (Among a formula [3], a permutation or an unsubstituted propine radical, and Rf1 and Rf2 carry out mutually-independent [of R3], and it shows a perfluoroalkyl radical.)

as Rf1 and Rf2 in the above-mentioned general formula [1] and a general formula [3] -- mutual -- the same or the perfluoroalkyl radical which may be different from each other -- the trifluoromethyl radical of C 1-8, such as a trifluoromethyl radical, is shown preferably. As -SO2Rf1 containing these, or -SO2Rf2, a trifluoromethylsulfonyl radical, a perfluoro ethyl sulfonyl group, a perfluoro propyl sulfonyl group, a perfluoro isopropyl sulfonyl group, a perfluoro butyl sulfonyl group, a perfluoro isobutyl sulfonyl group, a perfluoro pentyl sulfonyl group, a perfluoro isopentyl sulfonyl group, a perfluoro neopentyl sulfonyl group, etc. can be illustrated.

[0035] As the permutation which R1 in the above-mentioned general formula [1] expresses, or an unsubstituted aryl group, a permutation or an unsubstituted phenyl group, a naphthyl group, a biphenyl radical, etc. can be illustrated, respectively. Moreover, as the permutation which R3 in the above-mentioned formula [3] expresses, or an unsubstituted aryl group, arylene radicals, such as a permutation or an unsubstituted phenylene group, a naphthylene radical, and a biphenylene radical, can be illustrated, respectively.

[0036] As a substituent to the aryl group in said R1 and R3, halogen atoms, such as a halogenation low-grade alkyl group of C 1-4, such as a low-grade alkyl group of C 1-4, such as a methyl group, and a trifluoromethyl radical, and a fluorine, an alkoxy group, a sulfonyl group, the amino group, etc. can be illustrated, and especially an electrophilic substituent is desirable.

[0037] As R1, a phenyl group, a naphthyl group, 2 and 4, 6-trimethyl phenyl radical, 4-(trifluoromethyl) phenyl group, 3, a 5-bis(trifluoromethyl) phenyl group, a ** NTAUFURURO phenyl group, p-tolyl group, m-tolyl group, a mesityl radical, a xylyl group, a biphenyl radical, p-chlorophenyl radical, o-chlorophenyl radical, etc. can be illustrated concretely. As R3, a phenylene group, a naphthylene radical, 2 and 4, a 6-trimethyl phenylene group, 4-(trifluoromethyl) phenylene group, 3, a 5-bis(trifluoromethyl) phenylene group, a ** NTAUFURURO phenylene group, p-tolylene radical, m-tolylene radical, a mesitylene radical, a xylylene radical, a biphenylene radical, p-chloro phenylene group, o-chloro phenylene group, etc. can be illustrated concretely.

[0038] As aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane in the giant-molecule support mold aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane of this invention Phenyl bis(TORIFURIRU) methane, 2-naphthyl bis(TORIFURIRU) methane, 1-naphthyl bis(TORIFURIRU) methane, 2 and 4, 6-trimethyl phenyl bis(TORIFURIRU) methane, 4-(trifluoromethyl) phenyl bis(TORIFURIRU) methane, 3, 5-bis(trifluoromethyl)

phenyl bis(TORIFURIRU) methane, pentafluorophenyl bis(TORIFURIRU) methane, etc. can illustrate concretely.

[0039] (The manufacture approach of the polyelectrolyte film) The manufacture approach of the polyelectrolyte film of this invention has the process which compounds polymeric materials, and the process which produces the polymeric materials. It is not limited especially as a process which produces polymeric materials, but a proper approach can be chosen. For example, general approaches, such as the approach of applying the solution on monotonous by the cast method which carries out the cast of the solution of polymeric materials on monotonous, die coater, comma coater, etc., and the approach of extending the fused polymeric materials, are employable.

[0040] The process which compounds polymeric materials is a process to which the metal salt of the aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with a general formula [2] (mutually-independent [of the aryl group in which R2 has an electrophilic substituent, and Rf1 and Rf2] is carried out, and they show a perfluoroalkyl radical among a formula [2].), and the resin polymer which an anion generates by making a basic reaction agent act are made to react.

[0041] At the synthetic reaction in this process, when the electrophilic substituent of the metal salt of the aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with a general formula [2] reacts with the anion generated in the resin polymer molecule, giant-molecule support mold aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane is manufactured.

[0042] As an electrophilic substituent which R2 in a general formula [2] has, $-NH_3$, $-CF_3$, $-CCl_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-CHO$, $-COCH_3$, $-COOC_2H_5$, $-COOH$, $-SO_2CH_3$, and $-SO_3H$ grade can be illustrated, and these substituents combine with an aryl group and are set to R2. Moreover, mutually-independent [of Rf1 and Rf2] is carried out like a general formula [1], and they show a perfluoroalkyl radical.

[0043] As a metallic element which the metal salt of the aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with a general formula [2] has, alkali metals (a lithium, sodium, potassium, etc.), an alkaline earth metal element (calcium, magnesium), transition-metals elements (a scandium, an yttrium, a lanthanoids, copper, silver, titanium, a zirconium, hafnium, etc.), boron, silicon, aluminum, tin, zinc, a bismuth, etc. are mentioned as a desirable example.

[0044] As a metal salt of the aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with a general formula [2], the lithium salt of ** NTAUFURUORO phenyl bis(trifluoromethylsulfonyl) methane, i.e., lithium ** NTAUFURUORO phenyl bis(trifluoromethylsulfonyl) methide, is especially mentioned as a desirable example.

[0045] In order to manufacture the metal salt of such aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane, the reaction under the salt of neutralization with the aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with the above-mentioned general formula [2] and the hydroxide of ** metal and ** transition metals or heating reflux with an oxide or the reaction under protection from light with ** silver carbonate can be illustrated. Moreover, it is making metal salts, such as silver salt of the aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with a general formula [2], and the halogenide of the metal with which metal kinds' differ react as the other manufacture approaches, and the reaction which exchanges a metal kind can be illustrated.

[0046] As a hydroxide of the metal in neutralization of the above-mentioned **, the hydroxide of alkali metal, such as a lithium hydroxide, a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide, and the hydroxide of alkaline earth metal, such as a calcium hydroxide, can be illustrated. The target metal salt is obtained by the approach to which the hydroxide of these metals is made to react for 10 minutes to about ten hours using the solution which dissolved in solvents, such as diethylether.

[0047] As the salt or oxide of the transition metals in the reaction under heating reflux of the above-mentioned **, the scandium oxide of lanthanoids metal salts, such as a lanthanum and a chloride of a cerium, or Sc_2O_3 grade can be illustrated, and the approach of performing the heating reflux in a water solution for 10 minutes to about ten hours can be illustrated.

[0048] As a resin polymer, a halo alkyl resin polymer is desirable. As a halo alkyl resin polymer, the resin polymer which has a permutation or an unsubstituted aryl group in intramolecular can be illustrated. Halogeno polystyrene resin, such as 4-promo polystyrene resin, can be illustrated suitably especially. When 4-promo polystyrene resin and pentafluorophenyl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane are used especially, the aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with a general formula [2] can be made to support with the reaction of a single step. These resin polymers may be homopolymers or may be copolymers. As a copolymer, the thing of the structure of cross linkage of the copolymer of styrene and divinyl benzyl can be illustrated suitably, for example.

[0049] Furthermore, when using the fluorine content organic macromolecule resin containing a fluorine

element into the chemical structure as organic macromolecule resin, in case organic macromolecule resin is compounded, graft-izing the resin polymer which can generate an anion by the above-mentioned basic reaction agent in fluororesins, such as an ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE) besides [which uses a fluorine content monomer] an approach, can also manufacture fluorine content organic macromolecule resin. Although not limited especially about the graft-ized method of the resin polymer to a fluororesin, it is compoundable with the polymerization of the monomer on the basis of the radical generated by the high energy line exposure to a fluororesin. When graft-izing by high energy line exposure, the fluororesin which has easily the hydrogen atom from which it can be desorbed by the high energy line is desirable.

[0050] As an example of aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with a general formula [2] Phenyl bis(TORIFURIRU) methane, 2-naphthyl bis(TORIFURIRU) methane, 1-naphthyl bis(TORIFURIRU) methane, 2 and 4, 6-trimethyl phenyl bis(TORIFURIRU) methane, 4-(trifluoromethyl) phenyl bis(TORIFURIRU) methane, 3, 5-bis(trifluoromethyl) phenyl bis(TORIFURIRU) methane, Aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane, such as ** NTAUFURUORO phenyl bis(TORIFURIRU) methane, etc. can be illustrated. Moreover, since it is an organic acid stronger than TfOH, it is desirable to use ** NTAUFURUORO phenyl bis(TORIFURIRU) methane.

[0051] Moreover, as the manufacture approach of aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with a general formula [2], aryl halo methane, perfluoro alkyl-sulfinic-acid Shio, etc. are made to react, the aryl methyl perfluoroalkyl sulfone subsequently generated is made to react with the deprotonation agent which consists of an organic metal or a metal salt, and the approach to which the metal salt of the aryl methyl perfluoroalkyl sulfone obtained is made to react with an anhydrous perfluoroalkyl sulfonic acid can be illustrated.

[0052] It is not restricted especially if it is methane permuted with the permutation, or an unsubstituted aryl group and an unsubstituted halogen atom as aryl halo methane used for this manufacture approach, and specifically, benzyl bromide, 2-bromomethyl naphthalene, 1-chloro methyl naphthalene, 2 and 4, 6-trimethyl phenylmethyl chloride, 4-(trifluoromethyl) phenylmethyl bromide, 3, 5-bis(trifluoromethyl) phenylmethyl bromide, ** NTAUFURUORO phenylmethyl bromide, etc. can be illustrated.

[0053] As perfluoro alkyl-sulfinic-acid Shio used for manufacture of the aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with a general formula [2] A trifluoromethyl sulfinic acid, a perfluoro ethyl sulfinic acid, A perfluoro propyl sulfinic acid, a perfluoro isopropyl sulfinic acid, A perfluoro butyl sulfinic acid, a perfluoro isobutyl sulfinic acid, A perfluoro pentyl sulfinic acid, a perfluoro isopentyl sulfinic acid, The metal salt of the perfluoro alkyl sulfinic acid of C 1-8, such as a perfluoro neopentyl sulfinic acid, can be illustrated suitably, and alkali-metal Shio and alkaline-earth-metal Shio can be illustrated as a metal salt. Alkali-metal Shio, such as sodium salt, is especially desirable.

[0054] The nucleophilic substitution of the aryl halo methane in the manufacture approach of aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with a general formula [2] and perfluoro alkyl-sulfinic-acid Shio is carrying out heating reflux using a solvent under catalyst existence, and can compound an aryl methyl perfluoroalkyl sulfone efficient. As mol concentration of the aryl halo methane in the above-mentioned system of reaction, 0.2-0.4M are desirable, and, as for especially perfluoro alkyl-sulfinic-acid Shio, such as trifluoromethane sulfinic-acid sodium salt, it is desirable that aryl halo methane uses about 1.3Eq 1.0-1.5Eq.

[0055] Moreover, as a catalyst to be used, the catalyst which consists of iodides, such as a tetrabutylammonium iodide and potassium iodide, can be illustrated suitably. the amount of these catalysts used -- aryl halo methane -- receiving -- 2-20-mol% -- 5-10-mol% can be illustrated preferably. Moreover, solvents, such as an acetonitrile, propionitrile, nitromethane, and nitropropane, can be mentioned as a solvent. It is desirable to use especially propionitrile in that a polarity and the boiling point are suitable.

[0056] It is desirable to perform the above-mentioned reaction under the heating reflux in a desiccation inert gas ambient atmosphere, for example, an argon or nitrogen-gas-atmosphere mind. Moreover, it is desirable that 80-150 degrees C reacts reaction temperature under 12 - 48-hour heating reflux as 100-120 degrees C especially. As the purification approach of aryl methyl TORIFURON obtained by these synthetic reactions, a salt is removed by filtering the reaction solution reacted and obtained under the above-mentioned conditions, and approaches, such as recrystallization actuation using a silica gel column chromatography, and a hexane and toluene using a hexane and ethyl acetate (EtOAc) as an expansion solvent, can be illustrated, for example.

[0057] Next, the aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane expressed with a general formula [2] can be manufactured by making the aryl methyl perfluoroalkyl sulfone generated by the nucleophilic substitution of

aryl halo methane and perfluoro alkyl-sulfinic-acid Shio react with the deprotonation agent which consists of an organic metal or a metal salt, and making the metal salt of the aryl methyl perfluoroalkyl sulfone obtained react with a perfluoroalkyl sulfonic-acid anhydride.

[0058] Especially if it is the organic metal or the basic reaction agent which has a deprotonation operation as the above-mentioned deprotonation agent, it will not be restricted, but alkali-metal Shio and alkaline-earth-metal Shio of low-grade alkyl, and a concrete target can illustrate t-BuLi suitably. moreover, as the above-mentioned perfluoroalkyl sulfonic-acid anhydride A trifluoro methansulfonic acid anhydride (Tf₂O), a perfluoro ethane-sulfonic-acid anhydride, A perfluoro propane sulfonic-acid anhydride, a perfluoro isopropanal pan sulfonic-acid anhydride, A perfluoro butane sulfonic-acid anhydride, a perfluoro isobutane sulfonic-acid anhydride, Although the perfluoroalkyl sulfonic-acid anhydride of C 1-8, such as a perfluoro pentane sulfonic-acid anhydride, a perfluoro isopentane sulfonic-acid anhydride, and a perfluoro neopentane sulfonic-acid anhydride, can be illustrated suitably, especially Tf₂O is desirable.

[0059] It is not restricted especially as an approach to which the above-mentioned aryl methyl perfluoroalkyl sulfone is made to react with deprotonation agents, such as alkyl lithium, and perfluoroalkyl sulfonic-acid anhydrides, such as Tf₂O. For example, since the approach of adding alkyl lithium etc. at -78 degrees C, making it react for 5 - 10 minutes, after dissolving aryl methyl perfluoroalkyl sulfones, such as aryl methyl TORIFURON, in solvents, such as diethylether, adding Tf₂O and making it react at a room temperature after a reaction for 1 to 2 hours can generate aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane, such as aryl bis(trifluoromethylsulfonyl) methane, by high yield, it is desirable.

[0060] Moreover, in order to obtain aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane, such as aryl bis(trifluoromethylsulfonyl) methane, by high yield, it is desirable to make perfluoroalkyl sulfonic-acid anhydrides, such as organic metals, such as 2.0-2.4Eq alkyl lithium, and 1.0-1.2Eq Tf₂O, react to aryl methyl perfluoroalkyl sulfones, such as aryl methyl TORIFURON.

[0061] For example, if t-BuLi (1.2Eq) is used to benzoRUTORI chlorofluocarbon, since phenyl bis (TORIFURIRU) methane is an acid far stronger than benzoRUTORI chlorofluocarbon, in the phenyl bis (TORIFURIRU) methane to generate, the lithium salt of benzoRUTORI chlorofluocarbon will receive deprotonation immediately, lithium salt will generate phenyl bis(TORIFURIRU) methane, and the lithium salt of the obtained phenyl bis(TORIFURIRU) methane will be changed into phenyl tris (TORIFURIRU) methane by the reaction with Tf₂O. Consequently, the mole ratio of benzoRUTORI chlorofluocarbon and phenyl tris (TORIFURIRU) methane is set to about 1:1, and deer composition of the phenyl bis (TORIFURIRU) methane is not carried out only.

[0062] If 2.2Eq t-BuLi is used to benzoRUTORI chlorofluocarbon to it, the phenyl bis(TORIFURIRU) methane to generate will receive deprotonation by t-BuLi, and benzoRUTORI chlorofluocarbon will be quantitatively changed into the lithium salt of phenyl bis(TORIFURIRU) methane. However, when ** NTAUFURUORO phenyl bis(TORIFURIRU) methane is manufactured using pentafluoro methyl bromide, They are ** NTAUFURUORO phenyl bis(TORIFURIRU) methane and 4-tert-butyl at the rate of 1; 1. - from what both 2, 3, 5, and 6-tetrafluoro phenyl bis(TORIFURIRU) methane is obtained for (yield is 45%, respectively) In this case, if 1.0Eq t-BuLi and Tf₂O of 0.5 equivalence are used 4-tert-butyl - Generation of 2, 3, 5, and 6-tetrafluoro phenyl bis(TORIFURIRU) methane is controlled completely, and ** NTAUFURUORO phenyl bis(TORIFURIRU) methane can obtain by high yield based on Tf₂O.

[0063] The reaction of the resin polymer and the metal salt of aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane in this process can be performed by the following approaches. First, solvents, such as toluene and benzene, are made to swell a resin polymer, a basic reaction agent is added in an inert gas ambient atmosphere, the range of 20-80 degrees C, and after heating and stirring at 60 degrees C preferably, it returns to a room temperature and a solution part is removed. the resin -- a reaction solvent -- adding -- once -- the range of 25-85 degrees C the range of -10-25 degrees C, and after cooling at 0 degree C preferably, adding the metal salt of aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane, considering as a room temperature and stirring -- it heats at 70 degrees C preferably, and a resin polymer is made to support aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane Then, giant-molecule support mold aryl bis(perfluoroalkyl sulfonyl) methane is obtained by performing cooling, washing, and desiccation.

[0064] Although it will not be restricted as a basic reaction agent especially if a resin polymer may be made to generate an anion, alkyl lithium, such as butyl lithium, is desirable and the mixed liquor of benzene and a tetrahydrofuran is desirable in respect of reaction yield as a reaction solvent. Unlike toluene, benzene does not react with the above-mentioned butyl lithium etc., and can improve yield.

[0065] (Fuel cell) The fuel cell of this operation gestalt is PEFC. What forms the stack which carried out two or more laminatings of the fuel cell cel as a fuel cell of this operation gestalt is specified. And the

polyelectrolyte film of this invention mentioned above as polyelectrolyte film is used. In addition, it is necessary to use not all the polyelectrolyte film of this fuel cell as the polyelectrolyte film of this invention, and it may use for a part the polyelectrolyte film (for example, perfluoro-sulfonic-acid system resin which is the conventional polyelectrolyte film) of other classes.

[0066] The gas transfer unit which supplies fuel gas and oxidant gas, respectively is connected to the reaction electrode of the both sides which sandwiched the polyelectrolyte film from the near separator which corresponds, respectively. And as fuel gas, air is specified for convenience by making hydrogen gas into oxidant gas, respectively.

[0067] The fuel cell cel of this fuel cell has the structure which ****(ed) with the separator the both sides of MEA which ****(ed) by the diffusion layer further, after ****(ing) the both sides of an electrolyte membrane with a reaction electrode.

[0068] It is not limited especially about a reaction electrode, but is usable in the usual thing. For example, it is possible to use the catalyst which distributed the alloy of platinum or platinum on carbon powder. For example, a reaction electrode can be formed for this catalyst by remaining as it is or mixing with binders, such as an electrolytic solution of this invention, etc., and producing a film on an electrolyte membrane front face.

[0069] A diffusion layer can use the mixture of common carbon powder and water-repellent macromolecule powder, for example. The electrolytic solution of this invention is made to contain and it can also form.

[0070] The thing of the quality of the material for which the separator is generally also used, and a gestalt can be used. Passage is formed in a separator, and a means to remove the reactant gas which did not react, and the generated water is connected at the same time the gas transfer unit for supplying reactant gas to the passage is connected.

[0071] Since the effect which the water content of the polyelectrolyte film has on a proton conductivity manifestation in this fuel cell is small, a means (means to improve the water content of the polyelectrolyte film, such as especially a humidifier) to control the water content of the polyelectrolyte film can be omitted or simplified.

[0072]

[Example] Although an example is lifted to below and this invention is further explained to it, the range of this invention is not limited to these instantiation.

[0073] [Example]

Manufacture of [polyelectrolyte film: Composition [of the polymeric materials which constitute the polyelectrolyte film]]

(Analytical method and ingredient) An infrared spectrum is Shimadzu. It measured by FTIR-9100. 1 H-NMR spectrum is Varian. It measured with Gemini-300 (300 MHz) nuclear-magnetic-resonance equipment. The chemical shift of 1 H-NMR was expressed with ppm which used the solvent as an internal standard (tetramethylsilane in 0 ppm). a fission pattern -- a singlet -- t and a quartet were shown for d and a triplet and m and a broadcloth peak were shown [s and a doublet] for q and a multiplet as br. 13 C-NMR spectrum is Varian. It measured with Gemini-300 (125 MHz) nuclear-magnetic-resonance equipment, and expressed with ppm which used the solvent as an internal standard (CDCl₃ in 77.0 ppm). 19 F-NMR spectrum is Varian. It measured with Gemini-300 (282MHz) nuclear-magnetic-resonance equipment, and expressed with ppm which used the solvent as an internal standard (CF₃C₅H₅ in -64.0 ppm). High-speed-liquid-chromatography (HPLC) analysis is Shimadzu. An LC-10AD device and SPD-M10A The UV detector performed using the chiral column (Daicel, AS, or OD-H). All the following synthetic reactions were performed using the magnetic stirrer in the glass device dried in oven. Flash chromatography refined the resultant on silica gel E.Merck9385 or silica gel 60 extra pure.

[0074] (The synthetic reaction 1: Composition of aryl methyl TORIFURON) The heating reflux of the mixed solution of the various aryl halo methyls (10mmol) and trifluoromethane sulfinic-acid sodium (2.0g:13mmol) which are shown in Table 1, propionitrile (30mL), and a tetrabutylammonium iodide (0.37g:1mmol) was carried out under argon atmosphere for about one day. The reaction solution was cooled to the room temperature after heating reflux, and it condensed, after removing a salt by filtration. A silica gel column chromatography (expansion solvent: hexane-EtOAc) or recrystallization actuation (hexane-toluene) refined the obtained rough product, and aryl methyl TORIFURON was obtained. The yield of each aryl methyl TORIFURON is shown in Table 1, and the physical properties of each aryl methyl TORIFURON are shown below. By using trifluoromethane sulfinic-acid sodium (TfNa) for the electrophilic reaction agent as a source of TORIFURIRU, using propionitrile for a solvent under tetrabutylammonium iodide catalyst existence, and carrying out heating reflux with aryl halo methane from Table 1, showed that

aryl methyl TORIFURON could be obtained by high yield from Hendrickson's and others approach (691 Synthesis, 1997). Moreover, Table 1 shows that pentafluoro phenylmethyl TORIFURON was obtained at 89% of yield.

[0075]

[Table 1]

| アリールハロメタン | アリールメチルトリフロン [収率 (%)] | |
|---|---|-----|
| PhCH ₂ Br | PhCH ₂ Tf | 94 |
| 2-NaphCH ₂ Br | 2-NaphCH ₂ Tf | >99 |
| 1-NaphCH ₂ Cl | 1-NaphCH ₂ Tf | 99 |
| 2, 4, 6-Me ₃ C ₆ H ₃ CH ₂ Cl | 2, 4, 6-Me ₃ C ₆ H ₃ CH ₂ Tf | 90 |
| 4-CF ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ Br | 4-CF ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ Tf | >99 |
| 3, 5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ Br | 3, 5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ Tf | 76 |
| C ₆ F ₅ CH ₂ Br | C ₆ F ₅ CH ₂ Tf | 89 |

[0076] - BenzoRUTORI chlorofluorocarbon (2-Benzyl Triflone; J. Fluorine Chem. 66.301.1994) : IR (KBr) 1362, 1347, 1223, 1198, 1188, and 1125, 776 or 698, 640, 525, 507cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) delta 4.48 (s, 2H), 7.42-7.47(m, 5H); ¹⁹F-NMR delta-77.6 (s, 3F, CF₃) (CDCl₃, 282 MHz)

- 2-naphthyl methyl TORIFURON (2-Naphthylmethyl Triflone) : IR (KBr) 1358, 1345, 1221, 1194, and 1125, 831 or 756, 658, 608, 486cm⁻¹; ¹H-NMR () [CDCl₃, 300] MHz delta -- 4.65 (s, 2H) and 7.50 (dd, J= 1.8, 8.4Hz, 1H) -- 7.54-7.58 (m, 2H), 7.86-7.94(m, 4H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz), delta 56.3, 119.8 (q, JCF=326Hz, 1C), 120.3, 126.9, 127.4, 127.5, 127.8, 128.1, 129.2, 131.5, 133.1, 133.6; ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz) delta-77.6 (s, 3F, CF₃). Anal. Calcd for C₁₂H₉O₂F₃S : C, 52.55; H, 3.31; F, 20.78; S, 11.69. Found C, 52.51; H, 3.33; F, 20.81; S, 11.65

- 1-naphthyl methyl TORIFURON (1-Naphthylmethyl Triflone) : IR (KBr) 1510, 1358, and 1223, 1200 or 804, 776, 658, 486cm⁻¹; ¹H-NMR () [CDCl₃, 300] MHz delta -- 4.99 (s, 2H) and 7.53 (dd, J= 7.8, 8.4Hz, 1H) -- 7.62 (d, J= 7.8Hz, 1H) 7.58 (ddd, J= 0.9, 6.9, 8.3Hz, 1H), 7.65 (ddd, J= 1.5, 6.9, 8.4Hz, 1H) 7.93 (dd, J= 1.5, 8.3Hz, 1H), 7.98 (dd, J= 8.4Hz, 1H) 8.04 (dd, J= 0.9, 8.4Hz, 1H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) delta 53.0, 119.2, 120.0 (q, JCF=326Hz, 1C), 123.3, 125.3, 126.5, 127.5, 129.0, 131.1, 131.5, 132.3, 134.0 and 19 F-NMR (CDCl₃, 282 MHz) delta-78.1 (s, 3F, CF₃). Anal. Calcd for C₁₂H₉O₂F₃S : C, 52.55; H, 3.31; F, 20.78; S, 11.69. Found C, 52.53; H, 3.29; F, 20.75; S, 11.73

- 2, 4, 6-trimethyl phenylmethyl TORIFURON : IR (KBr) 1358, 1206, and 1117, 864 or 619, 550, 500, 469cm⁻¹; ¹H-NMR delta 2.29 (s, 3H) (CDCl₃, 300 MHz), (2, 4, 6-Trimethylphenylmethyl Triflone) 2.43 (s, 6H), 4.62 (s, 2H), and 6.96 (s, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) delta 20. -- 3 and 21.0 (2C) -- 49.8, 117.0, 120.0 (q, JCF= 326Hz, 1 C, CF₃), 129.9 (2C) 139.7 (2C), 139.8; ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz) delta-79.7 (s, 3F, CF₃). Anal. Calcd for C₁₁H₁₃O₂F₃S : C, 49.62; H, 4.92; F, 21.40; S, and 12.04. Found C, 49.58; H, 4.53; F, 21.35; S, 12.06

- 4- Phenylmethyl TORIFURON (Trifluoromethyl) () [4-] (Trifluoromethyl) phenylmethyl Triflone: Synthesis, 691, 1997: IR (KBr) 1356, 1341, 1227, 1210, 1144, 1121, and 855, 658 or 513cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) delta -- 4.53 (s, 2H) and 7.58 (d, J= 8.0Hz, 2H) -- 7.72 (d, J= 8.0Hz, 2H); ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz) delta-77.5 (s, 3F, CF₃), -64.3 (s, 3F, CF₃)

- 3, 5-screw (Trifluoromethyl) Phenylmethyl TORIFURON 3, 5-Bis(trifluoromethyl) phenylmethyl Triflone: IR (KBr) 1376, 1362, 1277, 1175, 1117, and 918, 910 or 669cm⁻¹; ¹H-NMR delta 4.60 (s, 2H) (CDCl₃, 300 MHz), 7.91 (s, 2H) 8.01 (s, 1H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) delta 55.0, 119.6 (q, JCF= 326Hz, 1 C, CF₃), 122.6 (q, JCF=272Hz, 2C, 2CF₃) 124.2 (septet, JCF=4Hz, 1C), 126.1, 131.3 (2C), 132.9 (q, JCF=34Hz, 2C); ¹⁹F-NMR delta-77.4 (s, 3F, CF₃) (CDCl₃, 282 MHz), - 64.3 (s, 6F, 2CF₃). Anal. Calcd for C₁₀H₃O₂F₉S : C, 33.53; H, 0.84; F, 47.74; S, 8.95. Found C, 33.48; H, 0.91; F, 47.87; S, 8.89

- Pentafluoro phenylmethyl TORIFURON (Pentafluorophenylmethyl Triflone) : IR (KBr) 1509, 1374, and 1210, 1121 or 995cm⁻¹; ¹H-NMR () [CDCl₃, 300] MHz delta 4.64; ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) delta 44.3, 100.0 (dt, JCF=4, 17Hz, 1C, ipso-C), 119.5 (q, JCF= 326Hz, 1 C, CF₃) 137.9 (d, JCF=251Hz, 2C, 2 m-C), 142.8 (d, JCF=258Hz, 1C, p-C) and 145.9 (d, JCF=252Hz, 2C, 2 o-C); ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz)

delta- 160.0 (d, J= 15.2Hz, 2F, 2 m-F) and 149.0 (s, 1F, p-F) -- 139.4 (d, J= 15.2Hz, 2F, 2 o-F), - 78.3(s, 3F, CF₃).Anal.Calcd forC₈H₂O₂F₈ S:C, 30.59:H, 0.64:F, 48.38:S, 10.21.Found C, 30.49:H, 0.73:F, 48.37:S, 10.18

(The synthetic reaction 2: Composition of aryl bis(TORIFURIRU) methane) Each aryl methyl TORIFURON (0.5mmol) obtained by the synthetic reaction 1 was dissolved in diethylether (3mL), and each solution was adjusted. After cooling these solutions to -78 degrees C, adding 1.1Eq (0.55mmol) t-BuLi (0.34mL, pentane solution of 1.6M) and stirring for 10 minutes, Tf₂O (46microL, 0.275mmol) was added continuously, and the reaction solution was raised to the room temperature and stirred for further 1 hour. After having added 1.1Eq (0.55mmol) t-BuLi (0.34mL, pentane solution of 1.6M) after cooling at -78 degrees C again, and stirring for 10 minutes, Tf₂O (46microL, 0.275mmol) was added, and the reaction solution was raised to the room temperature and stirred for further 1 hour. Then, water was added, and the reaction was washed by the hexane, after neutralizing, a stop and. These aqueous phase was made into acidity with the hydrochloric acid of 4M, and it extracted twice by diethylether. The organic phase was dried, filtered and condensed with magnesium sulfate, and aryl bis(TORIFURIRU) methane was obtained as a solid-state. The further purification was not needed. The yield of each aryl methyl TORIFURON is shown in Table 2, and the physical properties of each aryl methyl TORIFURON are shown below.

[0077]

[Table 2]

アリールメチルトリフロン アリールビス (トリフリル) メタン [収率 (%)]

| | | |
|---|--|----|
| 2-NaphCH ₃ Tf | 2-NaphCHTf ₂ | 84 |
| 1-NaphCH ₃ Tf | 1-NaphCHTf ₂ | 98 |
| 2, 4, 6-Me ₃ C ₆ H ₃ CH ₃ Tf | 2, 4, 6-Me ₃ C ₆ H ₃ CHTf ₂ | 89 |
| 4-CF ₃ C ₆ H ₄ CH ₃ Tf | 4-CF ₃ C ₆ H ₄ CHTf ₂ | 87 |
| 3, 5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₃ Tf | 3, 5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ CHTf ₂ | 75 |
| C ₆ F ₅ CH ₃ Tf | C ₆ F ₅ CHTf ₂ | 45 |

[0078] - A phenyl screw Methane (TORIFURIRU) () [Phenylbis] methane: (triflyl) J. -- Org.Chem.38, 3358 and 1973, and Heteroatom 695 or 660,608,585,507cm⁻¹: Chem. -- 5, 9, and 1994:IR (KBr) 2950, 1381, 1242, 1219, 1184, 1102, and 806 -- 1 H-NMR delta 5.97 (s, 1H) (CDCl₃,300 MHz), 7.54-7.68(m, 5H): 13 C-NMR(CDCl₃,125 MHz) delta80.7,119.3,119.3 (q, JCF=329Hz, 2C, 2CF₃), 130.0 (2C) and 131.8 (br)132.9(2C):19 F-NMR (CDCl₃,282 MHz) -73.8 (s, 6F, 2CF₃)

- 2-naphthyl bis(TORIFURIRU) methane (2-Naphthylbis(triflyl) methane) : IR (KBr) 1393, 1381, 1244, 1213, and 1103, 646 or 586cm⁻¹;1 H-NMR () [CDCl₃,300] MHzdelta6.10 (s, 1H), 7.61-7.71 (m, 3H), 7.92-7.99 (m, 2H), 8.03(d, J= 8.4Hz, 2H):13C-NMR(CDCl₃, 75MHz) delta80.9,116.3,119.3q, JCF=329Hz, 2C, 2CF₃; 127. 7,128.0,128.8,129.1,130.1,132.8,133.4,134.7:19 F-NMR(CDCl₃,282 MHz) delta-73.6(s, 6F, 2CF₃):HRMS(EI) calcd for C₁₃H₉O₄F₆S₂[M]⁺+405.9768, found 405.9761

- 1-naphthyl bis(TORIFURIRU) methane (1-Naphthylbis(triflyl) methane) : IR (KBr) 1389, 1383, 1215, 1111, and 770, 650 or 504cm⁻¹;1 H-NMR () [CDCl₃,300] MHzdelta6.87 (s, 1H), 7.62-7.80 (m, 4H), 8.02 (d, J= 8.4Hz, 1H) 8.16 (d, J= 8.4Hz, 1H), 8.37(d, J= 7.5Hz, 1H): 13 C-NMR(CDCl₃, 75MHz) delta74.6,114.1 (s, 1C, ipso-C), 119.4 (q, JCF=328Hz, 2C, 2CF₃), 119.

9,125.4,127.0,128.9,130.1,131.5,131.7,133.8,134.0:19 F-NMR(CDCl₃,282 MHz) delta-74.2(s, 6F, 2CF₃):HRMS(EI) calcd for C₁₃H₈O₄F₆S₂[M]⁺+405.9768, found 405.9761

- 2, 4, 6-trimethyl phenyl screw Methane (2, 4, 6-Trimethylphenylbis(triflyl) methane): (TORIFURIRU) IR (KBr) 1397, 1383, 1217, 1119, and 1107, 642 or 590cm⁻¹:1 H-NMR () [CDCl₃,300] 2.35 (s, 3H) MHzdelta2.33 (s, 3H), 2.61 (s, 3H), 6.48 (s, 1H), 7.00 (s, 1H), 7.08(2 1H):13 C-NMR(CDCl₃, 75MHz) delta20.2, 21.1, 22.2, 77.7,115.9,119.4 (q, JCF=328Hz, 2C, 2CF₃), 130. 4,132.2,140.0,142.2,142.6:19 F-NMR(CDCl₃,282 MHz) delta-76.3(s, 6F, 2CF₃):HRMS(EI) calcd forC₁₂H₁₂O₄F₆S₂[M]⁺+ 398. 0081 found 398.0089

- 4- A phenyl screw (Trifluoromethyl) Methane (TORIFURIRU) () [4-] (Trifluoromethyl) phenylbis(triflyl) methane:IR (KBr) 1393, 1383, 1327, 1231, 1171, 1136, 1111, and 860, 671 or 610cm⁻¹:1 H-NMR () [CDCl₃,300] MHzdelta5.98 (s, 1H), 7.84(s, 4H):13 C-NMR(CDCl₃,125 MHz) delta80.4,120.0 (q,

JCF=329Hz, 2C, 2CF₃), 123.8 (q, JCF= 271Hz, 1 C, CF₃) 124.2,127.6 (q, J= 4Hz, 2C), 133.0 (2C), 135, 6 (q, JCF=33Hz, 1C):19 F-NMR delta-73.5 (s, 6F, 2CF₃) (CDCl₃,282 MHz), - 64.7(s, 3F, CF₃):HRMS(EI) calcd for C₁₀H₆O₄F₉S₂[M]⁺+423.9486, found 423.9471

- 3, 5-screw A phenyl screw (Trifluoromethyl) Methane (TORIFURIRU) (3) [5-Bis] phenylbis (trifluoromethyl) methane:IR (KBr) 1395, 1374, 1285, 1223, 1194, 1179, and 1144, 1105 or 936,909,629,519cm⁻¹:1 H-NMR delta 6.05 (s, 1H) (CDCl₃,300 MHz), (triflyl) 8.13 (s, 2H) 8.18(s, 1H):13 C-NMR(CDCl₃,125 MHz) delta78.9,119.2 (q, JCF=329Hz, 2C, 2CF₃), 122.2 (q, JCF=272Hz, 2C, 2CF₃) 122.9,126.7 (septet, JCF=4Hz), 131.6 (s, 2C), 133.8(q, J= 35Hz, 2C):19 F-NMR delta-73.2 (s, 6F, 2CF₃) (CDCl₃,282MHz), - 64.3(s, 6F, 2CF₃):HRMS(EI) calcd for C₁₁H₄O₄F₁₂S₂[M]⁺+472.9375, found 472.9372

- A pentafluorophenyl screw Methane (TORIFURIRU) (Pentafluorophenylbis(triflyl) methane) :Mp.86-87 degree-C:IR (KBr) 1522, 1501, 1347, 1321, 1198, 1127, and 1024, 988 or 513cm⁻¹:1 H-NMR () [CDCl₃,300] MHzdelta6.21(brs, 1H):13C-NMR(CDCl₃,125 MHz) delta70. -- 4 and 98.0 (s, 1C, ipso-C) -- 119.2 (q, JCF=330Hz, 2C, 2CF₃) 137.8 (d, JCF=258Hz, 1C, m-C), 138.6 (d, JCF=257Hz, 1C, m-C) 144.7 (d, JCF=264Hz, 1C, p-C), 145.4 (d, JCF=262Hz, 1C, o-C) and 147.2(d, JCF=262Hz, 1C, o-C):13 C-NMR (CD -- 3 OD (delta 49.0)) 125 MHzdelta56.2,109.1 (dt, J= 6.19Hz, 1C, ipso-C), 122.4 (q, JCF=324Hz, 2C, 2CF₃) 138.5 (d, JCF=250Hz, 2C, 2 m-C), 143.0 (d, JCF=251Hz, 1C, p-C) 150.0 (d, JCF=245Hz, 1C, o-C), 19 F-NMR delta-157.9 (dt, J= 6.2,Hz [21.5], 1F, m-F) (CDCl₃,282 MHz), - 156.8 (dt, J= 6.2, 21.5Hz, 1F, m-F), - 142.6 (tt, J= 5.9, 21.5Hz, 1F, p-F), - 140.3 (br, 1F, o-F) -127.7 (ddd, J= 5.9, 15.2, 21.5Hz, 1F, o-F), - 75.2(s, 6F, 2CF₃):HRMS(EI) calcd for C₉H₀O₄F₁₁S₂[M]⁺+445.9141, found 445.9137

(The synthetic reaction 3: The para position of pentafluorophenyl bis(TORIFURIRU) methane specific nucleophilic substitution) Again as the yield of pentafluorophenyl bis(TORIFURIRU) methane is indicated to be 45% in Table 2 When pentafluorophenyl bis(TORIFURIRU) methane is manufactured using pentafluoro phenylmethyl TORIFURON, They are pentafluorophenyl bis(TORIFURIRU) methane and 4-tert-butyl at the rate of 1:1. - It turned out that both 2, 3, 5, and 6-tetrafluoro phenyl bis(TORIFURIRU) methane is obtained (yield is 45%, respectively). However, by the case where 1.0Eq t-BuLi and 0.5Eq Tf₂O are used, it is 4-tert-butyl. - Generation of 2, 3, 5, and 6-tetrafluoro phenyl bis(TORIFURIRU) methane was controlled completely, and it turned out that pentafluorophenyl bis(TORIFURIRU) methane is obtained with 95% of yield based on Tf₂O. Then, in order to investigate the generality and range of as specific nucleophilic substitution as Para of pentafluorophenyl bis(TORIFURIRU) methane, it investigated about the reaction of pentafluorophenyl bis(TORIFURIRU) methane and various alkyl lithium reagents. The yield of the para-position substitution product of the class of alkyl lithium reagent, a reaction condition, and pentafluorophenyl bis(TORIFURIRU) methane is shown in Table 3. in addition, the para-position substitution product of the pentafluorophenyl bis(TORIFURIRU) methane shown in Table 3 is obtained by washing the resultant of pentafluorophenyl bis(TORIFURIRU) methane and an alkyl lithium reagent by the solution of hydrochloric acid -- having -- moreover, a table -- "Bn" expresses benzyl 3 inside.

[0079]

[Table 3]

| RLi (equiv) | conditions | 5, yield(%) |
|---|-------------------|-------------|
| t-BuLi (3) | -78°C, 1h | 87 |
| BuLi (3) | -78°C, 1h | >95 |
| BuLi (5) | -78°C, 1h | 83 |
| PhLi (3) | -78°C to rt, 1day | >95 |
| 3, 4, 5-F ₃ C ₆ H ₃ Li (5) | -20°C to rt, 3h | 75 |
| 3, 5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ Li (5) | -20°C to rt, 3h | 70 |

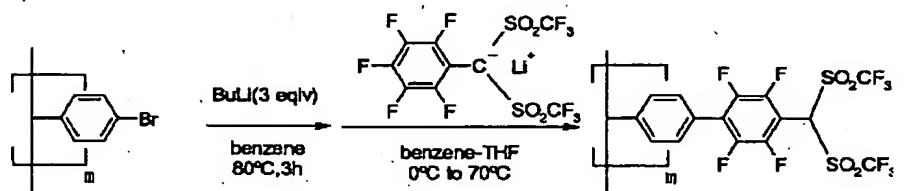
[0080] (The synthetic reaction 4: Composition of lithium pentafluorophenyl bis(TORIFURIRU) methide) After melting the pentafluorophenyl bis(TORIFURIRU) methane (1mmol) obtained at the synthetic reaction 2, and LiOH-H₂O (1mmol) to diethylether (10mL) and stirring at a room temperature for 12 hours, concentration desiccation was carried out and the lithium pentafluorophenyl bis(TORIFURIRU) methide of white powder was obtained (100% yield). The physical properties of this obtained lithium pentafluorophenyl

[0087] (The synthetic reaction 9: Manufacture of polystyrene support mold aryl bis(trifluoromethane sulfonyl) methane) 4-BUOMO polystyrene resin (ETFE graft mold) compounded at the synthetic reaction 8 was made to support lithium pentafluorophenyl bis(trifluoromethane sulfonyl) methide, and polystyrene support mold pentafluorophenyl bis(trifluoromethane sulfonyl) methane was manufactured as follows (** 7).

[0088] Benzene (5mL) was made to swell the resin compounded at the synthetic reaction 8, and the butyl lithium of the 3 time equivalent of Br radical contained in resin at a room temperature (1.6M hexane solution) was added under argon atmosphere. After heating this mixed solution at 60 degrees C (temperature of a bus) and stirring it for 3 hours, it once returned to the room temperature and only the solution part was removed using the syringe. Benzene (1mL) and THF (1mL) were added to the remaining resin, it cooled to 0 degree C and the lithium pentafluorophenyl bis(trifluoromethane sulfonyl) methide (1.36g, 3mmol) obtained at the synthetic reaction 4 was added. Subsequently, after carrying out the temperature up of the reaction solution and stirring it to a room temperature for 2 hours, it stirred at 70 more degrees C (temperature of a bus) for 12 hours. Next, the reaction solution was cooled to 0 degree C, and 4M hydrochloric acid (10mL) was added. Then, resin was collected and sequential washing of the resin was carried out using a distilled water (10mL) and distilled water (5mL)-THF (5mL) mixed solution, THF (10mL), and diethylether (10mL). Finally it dried at 80 degrees C under reduced pressure of 1torr for 5 hours, and the polystyrene support mold pentafluorophenyl bis(trifluoromethane sulfonyl) methane as polymeric materials was obtained.

[0089]

[Formula 7]



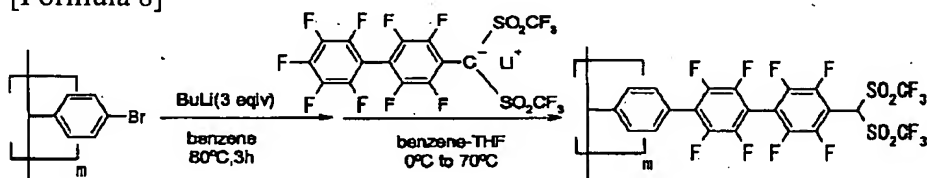
[0090] The rates of Broensted acid support calculated from the fluorine content by the ultimate analysis of the obtained polystyrene support mold pentafluorophenyl bis(trifluoromethane sulfonyl) methane were 1.06 mmol/g. The physical properties of polystyrene support mold pentafluorophenyl bis(trifluoromethane sulfonyl) methane are shown below.

[0091] - Polystyrene support mold pentafluorophenyl bis(trifluoromethane sulfonyl) methane (Polystyrene resin, cross-linked with 2% divinylbenzene with Pentafluorophenylbis(triflyl) methane) : IR (KBr) 1475, 1352, 1194, 1119, 1022, 976, and 700, 612cm⁻¹

(Other synthetic reactions)

[0092]

[Formula 8]



[0093] [-- manufacture [of the polyelectrolyte film]: -- film production] of polymeric materials -- the polystyrene support mold pentafluorophenyl bis(trifluoromethane sulfonyl) methane as obtained polymeric materials was used as the polyelectrolyte film of this example. The polyelectrolyte film of an example was 70 micrometers of thickness.

[0094] [Example of a comparison] The Du Pont make and Nafion112 were used as a conventional perfluoro-sulfonic-acid system electrolyte membrane. The polyelectrolyte film of the example of a comparison was 50 micrometers of thickness.

[0095] [Trial] The relation between water content and proton conductivity was measured about the polyelectrolyte film of an example and the example of a comparison. The water retention value of each polyelectrolyte film was measured as water content. After measurement of a water retention value made each polyelectrolyte film immersed in ion exchange water in 25 degrees C for 12 hours and reached the balance, it measured mass (water retention mass), and it was made into the value over dry mass. Specifically, it computed by =(water retention value) (water retention mass-dry mass)/(dry mass) x100(%).

[0096] Proton conductivity measured each polyelectrolyte film by the direct-current 4 terminal method as it was in the sulfuric-acid solution, after being immersed into the sulfuric-acid solution of 3.8 mol/L for 12 hours.

[0097] A result is shown in Table 4.

[0098]

[Table 4]

| | 保水率 | 含水率 | プロトン伝導度(S/cm) |
|-----|------|-----|--------------------|
| 実施例 | 5%以下 | — | 4×10^{-5} |
| 比較例 | 30% | — | 0.08 |
| | — | 約3% | 測定できず |

[0099] In addition, the sample of the example of a comparison had large resistance at dryness (inside of atmospheric air: about 3% of water content), and was not able to measure proton conductivity.

[0100] Although the polyelectrolyte film of an example had the low water retention value, proton conductivity was shown so that clearly from Table 4. When the polyelectrolyte film of the example of a comparison was adjusted to water content comparable as the polyelectrolyte film of an example to it, it became clear that proton conductivity is hardly shown. Therefore, even if it does not control the water content of the polyelectrolyte film by applying the polyelectrolyte film of an example to a fuel cell to a precision but the water content of the polyelectrolyte film becomes low by it, sufficient proton conductivity can be discovered. That is, since the water content control means for the polyelectrolyte film can be omitted or simplified, it becomes possible to simplify a configuration also as the whole fuel cell.

[Translation done.]

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003272665
PUBLICATION DATE : 26-09-03

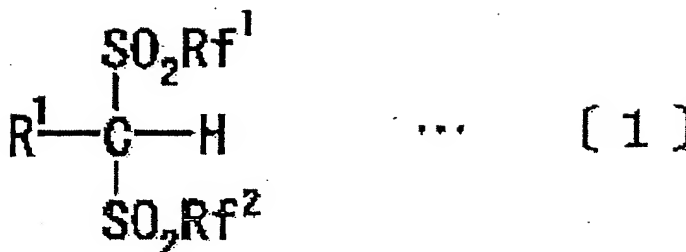
APPLICATION DATE : 19-03-02
APPLICATION NUMBER : 2002076775

APPLICANT : TOYOTA MOTOR CORP;

INVENTOR : ISHIHARA KAZUAKI;

INT.CL. : H01M 8/02 C08F 8/38 H01B 1/06
H01B 13/00 H01M 8/10

TITLE : POLYMER ELECTROLYTE FILM AND
ITS MANUFACTURING METHOD AS
WELL AS FUEL CELL



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer electrolyte film having proton conductivity even at a low moisture content.

SOLUTION: A compound expressed in formula [1] is structured from a polymer material retained by an organic polymer resin. R^1 is a substituted or non-substituted aryl group, Rf^1 and Rf^2 denote perfluoroalkyl groups independently of each other. That is, having an ultra-strong acid group makes a high degree of dissociation of the proton, so that a high proton conductivity is realized without intermediary of water. When adopted for a fuel cell, there is no need of humidifying gas, so that a humidifier in the gas can be omitted or simplified which leads to lower cost of the fuel cell.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-272665

(P2003-272665A)

(43) 公開日 平成15年9月26日 (2003.9.26)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

P 4 J 1 0 0

C 0 8 F 8/38

C 0 8 F 8/38

5 G 3 0 1

H 0 1 B 1/06

H 0 1 B 1/06

A 5 H 0 2 6

13/00

13/00

Z

H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 8/10

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2002-76775(P2002-76775)

(22) 出願日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 都築 俊満

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 中島 毅彦

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

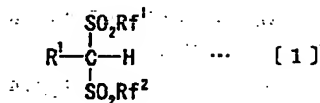
(54) 【発明の名称】 高分子電解質膜及びその製造方法並びに燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 低含水率でもプロトン伝導性を有する高分子電解質膜を提供すること。

【解決手段】 一般式〔1〕で表される化合物が有機高分子樹脂に担持された高分子材料から構成されることを特徴とする。

【化1】

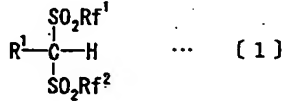


(R¹は置換又は非置換のアリール基、Rf¹及びRf²は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。)つまり、超強酸基を有することで、プロトンの解離度が高く、水を介さなくても高いプロトン伝導性を発現できる。燃料電池に適用した場合にガス中に加湿を積極的に行う必要がなくなり、ガス中への加湿器を省略乃至は簡略化することができるので、燃料電池の低コスト化に寄与できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔1〕で表されるアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンが有機高分子樹脂に担持された高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンからなることを特徴とする高分子電解質膜。

【化1】



（式〔1〕中、 R^1 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。）

【請求項2】 前記有機高分子樹脂は、塩基性反応剤を作用させることでアニオンを発生する樹脂ポリマーである請求項1に記載の高分子電解質膜。

【請求項3】 前記樹脂ポリマーは、分子内に置換又は非置換のアリール基を有する請求項2に記載の高分子電解質膜。

【請求項4】 前記樹脂ポリマーは、ポリスチレン樹脂である請求項3に記載の高分子電解質膜。

【請求項5】 前記一般式〔1〕における R^1 は求電子性置換基で置換されたアリール基であり、該求電子性置換基と前記有機高分子樹脂のアニオンとの反応により、有機高分子に担持される請求項1～4のいずれかに記載の高分子電解質膜。

【請求項6】 前記一般式〔1〕における Rf^1 及び Rf^2 は共にトリフルオロメチル基である請求項1～5のいずれかに記載の高分子電解質膜。

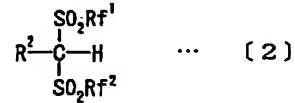
【請求項7】 前記一般式〔1〕における R^1 は、フェニル基、ナフチル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、4-(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基及びペンタフルオロフェニル基からなる群から選択される請求項1～6のいずれかに記載の高分子電解質膜。

【請求項8】 前記一般式〔1〕で表されるアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンは、フェニルビス(トリフリル)メタン、2-ナフチルビス(トリフリル)メタン、1-ナフチルビス(トリフリル)メタン、2, 4, 6-トリメチルフェニルビス(トリフリル)メタン、4-(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフリル)メタン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフリル)メタン及びペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンからなる群から選択される請求項1～7のいずれかに記載の高分子電解質膜。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の高分子電解質膜の製造方法であって、塩基性反応剤を作用させることでアニオンが発生する樹

脂ポリマーと、一般式〔2〕で表されるアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩とを反応させ高分子材料を合成する工程と、該高分子材料を製膜する工程と、を有することを特徴とする高分子電解質膜の製造方法。

【化2】



（式〔2〕中、 R^2 は求電子性置換基を有するアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。）

【請求項10】 前記樹脂ポリマーは、ハロアルキル樹脂ポリマーである請求項9記載の高分子電解質膜の製造方法。

【請求項11】 前記ハロアルキル樹脂ポリマーは、ハロゲノポリスチレン樹脂である請求項10記載の高分子電解質膜の製造方法。

【請求項12】 前記ハロゲノポリスチレン樹脂は、4-ブromoポリスチレン樹脂である請求項11記載の高分子電解質膜の製造方法。

【請求項13】 前記一般式〔2〕で表されるアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩は、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛及びビスマスからなる群から選択されるいずれかの金属塩である請求項9～12のいずれかに記載の高分子電解質膜の製造方法。

【請求項14】 前記金属塩は、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド、銅、銀、チタン、ジルコニウム又はハフニウムから選ばれるいずれかの金属元素の塩である請求項13記載の高分子電解質膜の製造方法。

【請求項15】 前記一般式〔2〕で表されるアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩は、ペンタフルオロフェニルビス(トリフルオロメチルスルホン)メチルのリチウム塩である請求項9～13のいずれかに記載の高分子電解質膜の製造方法。

【請求項16】 前記塩基性反応剤はブチルリチウムである請求項9～15のいずれかに記載の高分子電解質膜の製造方法。

【請求項17】 前記高分子を合成する工程における溶媒として、ベンゼン及びテトラヒドロフランの混合物を用いる請求項9～16のいずれかに記載の高分子電解質膜の製造方法。

【請求項18】 請求項1～8のいずれかに記載の高分子電解質膜と該高分子電解質膜の両面を挟持する反応極と該反応極を挟持するセパレータとからなる燃料電池セルを複数積層したことを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子電解質に関し、詳しくは高分子固体電解質型燃料電池（PEFC）等の電解質として適用した場合に雰囲気制御の容易な燃料電池とすることができる高分子電解質膜及びその製造方法並びにその高分子電解質膜を用いた燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、環境問題、資源問題等からよりクリーンで効率の高いエネルギー源が求められており、燃料電池が期待されている。燃料電池は、電気化学反応により燃料の有する化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置であり、理論的に高いエネルギー効率が実現可能である。

【0003】このような燃料電池の中でも、高分子固体電解質型燃料電池（PEFC）は、より低い温度条件下で運転が可能であって、安全性や小型化の観点からも多くの利点を有し、種々の用途が検討されている。このPEFCは、電解質として高分子電解質からなる高分子電解質膜を備える。高分子電解質膜には、高いイオン伝導度が要求されている。従来の高分子電解質膜はペルフルオロカーボンを主体とする高分子に対して、イオン伝導性を実現するイオン交換基としてのスルホン酸基を導入したペルフルオロスルホン酸系樹脂（例えば、ナフィオン、デュボン社製）が用いられてきた。

【0004】ペルフルオロスルホン酸系樹脂からなる高分子電解質膜は膜中に取り込んだ水を介してプロトン伝導性が発現している。したがって、膜中の含水率が低下するとプロトン伝導性が低下する。従来の燃料電池における高分子電解質膜中の含水率の制御方法としては、発電の際に電極に供給するアノード及びカソードガスを加湿することで行っている。ガスを加湿するにはガス流路中に加湿器を導入する必要がある。

【0005】また、特開平7-90111号公報に開示されたように、高分子電解質膜自身に水を生成する能力を付与することで適正なプロトン伝導性を発現できる高分子固体電解質組成物を高分子電解質膜に採用するものがあるが、高分子電解質膜内で生成した水の量によっては、膜中に足りない水を付与又は膜中から余分な水を除去する目的で、電極に供給するアノード及びカソードガスを介して水分量を制御する必要があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】したがって、高分子電解質膜として膜中の含水率が低くてもプロトン伝導性が高い素材を得ることができれば加湿器等による高分子電解質膜の含水率の制御が不要となり、燃料電池の低コスト化を図ることができる。

【0007】そこで、本発明では低含水率でも十分なプロトン伝導性を発現できる高分子電解質膜及びその高分子電解質膜を製造する方法を提供することを解決すべき

課題とする。また、本発明ではそのような高分子電解質膜を採用した燃料電池を提供することを解決すべき課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】上記課題を解決する目的で本発明者らは鋭意研究を行った結果、高分子電解質膜中の含水率が低くてもプロトン伝導性を発現するために、高分子電解質膜を構成する高分子の分子内に超強酸基を導入することに想到した。

【0009】超強酸基はプロトン解離度が極めて高いので、水を介することなくプロトン伝導性を発現できると考えられる。なお、従来の高分子電解質膜はスルホン基などのイオン交換基と親水性のエーテル結合とにより保水性が保たれ、この膜中の水を介して、イオン（プロトン）伝導が起こっていると考えられる。

【0010】分子内に超強酸基を導入するにあたり、本発明者らはトリフルオロメタンスルホニル基（ $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ ；トリフルル、Tf）に着目した。トリフルオロメタンスルホニル基は最も強い電子求引性基の一つとして知られており、その α 位のプロトン酸性を高める働きがある（J. Am. Chem. Soc. 96, 2275, 1974; Synthesis, 691, 1997; J. Fluorine Chem. 66, 301, 1994）。例えば、ビス（トリフルル）メタン（ CH_2Tf_2 ； $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{O}) = -1$ ）（J. Am. Chem. Soc. 106, 1510, 1984）やフェニルビス（トリフルル）メタン（ PhCHTf_2 ； $\text{pK}_a(\text{MeCN}) = 7.83$ ）（J. Org. Chem. 63, 7868, 1998）は酸化力のない強酸である。Koppelらによって見積もられた固有酸性度 ΔG_{acid} （気体状態）は次のようになっている（J. Am. Chem. Soc. 116, 3047, 1994）： MeSO_3H （315.0） $<$ CH_2Tf_2 （310.5） $<$ PhCHTf_2 （310.3） $<$ TfOH （299.5） $<$ NHTf_2 （291.8） $<$ CHTf_3 （289.0）。

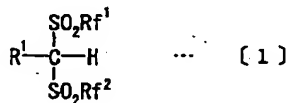
【0011】本発明者らは、トリフルル源としての求電子反応剤にトリフルオロメタンスルフィン酸ナトリウム（ TfNa ）とトリフルオロメタンスルホン酸無水物（ Tf_2O ）を用いることによりペンタフルオロフェニルビス（トリフルル）メタンを合成し、このペンタフルオロフェニルビス（トリフルル）メタンと $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とをジエチルエーテル中で反応させることによりリチウムペンタフルオロフェニルビス（トリフルル）メチドを合成し、このリチウムペンタフルオロフェニルビス（トリフルル）メチドと4-プロモポリスチレン樹脂を、ブチルリチウムの存在下、ベンゼンと THF の混合溶媒中で反応させ、ポリスチレン樹脂のフェニルアニオンをペンタフルオロフェニルビス（トリフルル）メタンのパラ位に特異的に求核置換反応させることにより得ら

れるポリスチレン担持ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンが、燃料電池における優れた高分子電解質膜となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明の高分子電解質膜は、一般式〔1〕で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンが有機高分子樹脂に担持された高分子担持型アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンからなることを特徴とする(請求項1)。

【0013】

〔化3〕



【0014】(式〔1〕中、 R^1 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。)

つまり、本発明の高分子電解質膜は、超強酸基を有することで、プロトンの解離度が高く、水を介さなくても高いプロトン伝導性を発現できる。その結果、燃料電池に適用した場合にガス中に加湿を積極的に行う必要がなくなり、ガス中への加湿器を省略乃至は簡略化することができるので、燃料電池の低コスト化に寄与できる。

【0015】そして前記有機高分子樹脂は、塩基性反応剤を作用させることでアニオンを発生する樹脂ポリマーであることが好ましい(請求項2)。アニオンを発生できる有機高分子樹脂を採用することで、アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンを容易に反応させ担持することが可能となる。具体的に前記樹脂ポリマーはとして、分子内に置換又は非置換のアリール基を有することが好ましく(請求項3)、特にポリスチレン樹脂であることが好ましい(請求項4)。

【0016】また、一般式〔1〕で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンにおける R^1 は求電子性置換基で置換されたアリール基とすることで、有機高分子樹脂のアニオンと容易に反応させることができ、有機高分子樹脂に容易に担持できる。

【0017】そして、前記一般式〔1〕における Rf^1 及び Rf^2 は共にトリフルオロメチル基であることで、プロトン伝導性がより向上できるので好ましい(請求項6)。

【0018】また、前記一般式〔1〕における R^1 は、フェニル基、ナフチル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、4-(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基及びペンタフルオロフェニル基からなる群から選択されることが好ましい(請求項7)。

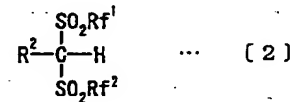
【0019】そしてまた、前記一般式〔1〕で表される

アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンは、フェニルビス(トリフリル)メタン、2-ナフチルビス(トリフリル)メタン、1-ナフチルビス(トリフリル)メタン、2, 4, 6-トリメチルフェニルビス(トリフリル)メタン、4-(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフリル)メタン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフリル)メタン及びペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンからなる群から選択されることが好ましい(請求項8)。

【0020】そして、前記課題を解決する本発明の高分子電解質膜の製造方法は、前述したいずれかの本発明の高分子電解質膜の製造方法であって、塩基性反応剤を作用させることでアニオンが発生する樹脂ポリマーと、一般式〔2〕で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩とを反応させ高分子材料を合成する工程と、該高分子材料を製膜する工程と、を有することを特徴とする(請求項8)。

【0021】

〔化4〕



【0022】(式〔2〕中、 R^2 は求電子性置換基を有するアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。)

そして前記樹脂ポリマーは、ハロアルキル樹脂ポリマーであることが好ましく(請求項10)、そのハロアルキル樹脂ポリマーは、ハロゲノポリスチレン樹脂であることがより好ましい(請求項11)。また、そのハロゲノポリスチレン樹脂は、4-ブロモポリスチレン樹脂であることが更に好ましい(請求項12)。

【0023】また、前記一般式〔2〕で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩は、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛及びビスマスからなる群から選択されるいずれかの金属塩であることが好ましい(請求項13)。また、その金属塩としては、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド、銅、銀、チタン、ジルコニウム又はハフニウムから選ばれるいずれかの金属元素の塩であることがより好ましい(請求項14)。更に前記一般式〔2〕で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩は、ペンタフルオロフェニルビス(トリフルオロメチルスルホン)メチルのリチウム塩であることが好ましい(請求項15)。

【0024】そしてまた、前記塩基性反応剤はブチルリチウムであることが好ましい(請求項16)。また、前記高分子を合成する工程における溶媒として、ベンゼン及びテトラヒドロフランの混合物を用いることが好まし

い(請求項17)。

【0025】更に前記課題を解決する本発明の燃料電池は前述の高分子電解質膜と該高分子電解質膜の両面を挟持する反応極と該反応極を挟持するセパレータとからなる燃料電池セルを複数積層したことを特徴とする(請求項18)。

【0026】前述のように膜中の含水率が低くとも高いプロトン伝導性を示す高分子電解質膜を採用することで加湿器を省略乃至は簡略化することができ、燃料電池として低コスト化が達成できる。

【0027】

【発明の実施の形態】(高分子電解質膜)本発明の高分子電解質膜は高分子担持型アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンを製膜して構成される。この高分子担持型アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンを製膜する方法は後述する高分子電解質膜の製造方法で併せて説明するのでここでの説明は省略する。

【0028】高分子担持型アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンは、一般式〔1〕(式

〔1〕中、 R^1 は置換又は非置換のアリール基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。)で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンを有機高分子樹脂に担持したものである。

【0029】アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンを有機高分子樹脂に担持する方法としては化学的及び/又は物理的方法であれば特に制限されない。例えば、塩基性反応剤によりアニオンを発生することができる樹脂ポリマーに化学的に担持されたものが好ましい。具体的には、アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンのアリール基の求電子性置換基と有機高分子樹脂のアニオンとの反応により化学的に担持されたものが例示できる。

【0030】塩基性反応剤によりアニオンを発生することができる樹脂ポリマーとしては、分子内に置換又は非置換のアリール基を有する樹脂ポリマー等が例示できる。具体的にはポリスチレン樹脂、メルフィールド樹脂等が例示できる。これらアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンを担持する担体としてのポリスチレン樹脂等の高分子ポリマーは、ホモポリマーであってもよく、コポリマーであってもよい。塩基性反応剤については後述する高分子電解質膜の製造方法において説明するのでここでの説明は省略する。

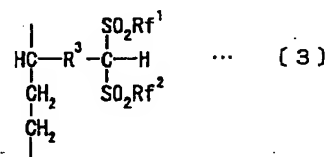
【0031】更に有機高分子樹脂としては化学構造中にフッ素元素を含有することが燃料電池内の過酷な雰囲気に対する耐性向上の観点から好ましい。例えば、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)等のフッ素樹脂に前述の塩基性反応剤によりアニオンを発生することができる樹脂ポリマーをグラフト化した有機高

分子樹脂が例示できる。

【0032】また、一般式〔1〕で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンがペンタフルオロフェニルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの場合は、そのパラ位において有機高分子樹脂に担持されたものが簡便に合成することができるので有利である。そしてまた、一般式〔1〕で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンがポリスチレン樹脂に担持された高分子担持型アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンとして、一般式〔3〕で表されるポリスチレン担持型アリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンが例示できる。

【0033】

【化5】



【0034】(式〔3〕中、 R^3 は置換又は非置換のアリレン基、 Rf^1 および Rf^2 が互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。)

上記一般式〔1〕及び一般式〔3〕における Rf^1 及び Rf^2 としては、互いに同一または相異なっているもよいパーフルオロアルキル基、好ましくはトリフルオロメチル基等のC1～8のトリフルオロメチル基を示す。これらを含む $-\text{SO}_2\text{Rf}^1$ や $-\text{SO}_2\text{Rf}^2$ としては、トリフルオロメチルスルホニル基、パーフルオロエチルスルホニル基、パーフルオロプロピルスルホニル基、パーフルオロイソプロピルスルホニル基、パーフルオロブチルスルホニル基、パーフルオロイソブチルスルホニル基、パーフルオロペンチルスルホニル基、パーフルオロイソペンチルスルホニル基、パーフルオロネオペンチルスルホニル基等が例示できる。

【0035】上記一般式〔1〕における R^1 が表す置換又は非置換のアリール基としては、それぞれ置換又は非置換のフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等が例示できる。また、上記式〔3〕における R^3 が表す置換又は非置換のアリール基としては、それぞれ置換又は非置換のフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等のアリレン基が例示できる。

【0036】前記 R^1 及び R^3 におけるアリール基に対する置換基としては、メチル基等のC1～4の低級アルキル基、トリフルオロメチル基等のC1～4のハロゲン化低級アルキル基、フッ素等のハロゲン原子、アルコキシ基、スルホニル基、アミノ基などが例示でき、特に求電子性置換基が好ましい。

【0037】 R^1 としては、フェニル基、ナフチル基、

2, 4, 6-トリメチルフェニル基、4-(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ペンタフルオロフェニル基、p-トリル基、m-トリル基、メシチル基、キシリル基、ビフェニル基、p-クロロフェニル基、o-クロロフェニル基等を具体的に例示できる。 R^3 としては、フェニレン基、ナフチレン基、2, 4, 6-トリメチルフェニレン基、4-(トリフルオロメチル)フェニレン基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニレン基、ペンタフルオロフェニレン基、p-トリレン基、m-トリレン基、メシチレン基、キシリレン基、ビフェニレン基、p-クロロフェニレン基、o-クロロフェニレン基等を具体的に例示できる。

【0038】本発明の高分子担持型アリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンのアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンとしては、フェニルビス(トリフルル)メタン、2-ナフチルビス(トリフルル)メタン、1-ナフチルビス(トリフルル)メタン、2, 4, 6-トリメチルフェニルビス(トリフルル)メタン、4-(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフルル)メタン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフルル)メタン、ペンタフルオロフェニルビス(トリフルル)メタン等が具体的に例示できる。

【0039】(高分子電解質膜の製造方法)本発明の高分子電解質膜の製造方法は高分子材料を合成する工程とその高分子材料を製膜する工程とを有する。高分子材料を製膜する工程としては特に限定されず適正な方法が選択できる。例えば、高分子材料の溶液を平板上にキャストするキャスト法、ダイコート、コンマコート等により平板上にその溶液を塗布する方法、溶融した高分子材料を延伸する方法等の一般的な方法が採用できる。

【0040】高分子材料を合成する工程は、一般式〔2〕(式〔2〕中、 R^2 は求電子性置換基を有するアリアル基、 Rf^1 及び Rf^2 は互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。)で表されるアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩と、塩基性反応剤を作用させることでアニオンが発生する樹脂ポリマーとを反応させる工程である。

【0041】本工程における合成反応では、一般式〔2〕で表されるアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩の求電子性置換基が、樹脂ポリマー分子中の生成したアニオンと反応することにより、高分子担持型アリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンが製造される。

【0042】一般式〔2〕における R^2 が有する求電子性置換基としては、 $-NH_3^+$ 、 $-CF_3$ 、 $-CCl_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CHO$ 、 $-COCH_3$ 、 $-COOC_2H_5$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_2CH_3$ 、 $-SO_3H$ 等が例示でき、これらの置換基がアリアル基に結合して R^2 となる。

また、 Rf^1 及び Rf^2 は、一般式〔1〕と同様に互いに独立してパーフルオロアルキル基を示す。

【0043】一般式〔2〕で表されるアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩が有する金属元素としては、アルカリ金属元素(リチウム、ナトリウム、カリウム等)、アルカリ土類金属元素(カルシウム、マグネシウム)、遷移金属元素(スカンジウム、イットリウム、ランタノイド、銅、銀、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等)、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、スズ、亜鉛、ビスマス等が好ましい例として挙げられる。

【0044】一般式〔2〕で表されるアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩としては、ペンタフルオロフェニルビス(トリフルオロメチルスルホニル)メタンのリチウム塩、すなわち、リチウムペンタフルオロフェニルビス(トリフルオロメチルスルホニル)メチドが特に好ましい例として挙げられる。

【0045】このようなアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの金属塩を製造するには、上記一般式〔2〕で表されるアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンと、①金属の水酸化物との中和反応、②遷移金属の塩又は酸化物との加熱還流下での反応、又は③炭酸銀との遮光下での反応が例示できる。また、その他の製造方法としては、一般式〔2〕で表されるアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの銀塩等の金属塩と、金属種の異なる金属のハロゲン化物とを反応させることで、金属種を交換する反応を例示できる。

【0046】上記①の中和反応における金属の水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物や、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物を例示できる。これらの金属の水酸化物をジエチルエーテル等の溶媒に溶解した溶液を用いて、10分~10数時間反応させる方法により目的の金属塩が得られる。

【0047】上記②の加熱還流下での反応における遷移金属の塩又は酸化物としてはランタンやセリウムの塩化物等のランタノイド金属塩や Sc_2O_3 等のスカンジウム酸化物が例示でき、水溶液中の加熱還流を10分~10数時間行う方法が例示できる。

【0048】樹脂ポリマーとしては、ハロアルキル樹脂ポリマーが好ましい。ハロアルキル樹脂ポリマーとしては、分子内に置換又は非置換のアリアル基を有する樹脂ポリマーが例示できる。中でも4-ブロモポリスチレン樹脂等のハロゲノポリスチレン樹脂を好適に例示することができる。特に、4-ブロモポリスチレン樹脂とペンタフルオロフェニルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンとを用いた場合、一段階の反応で一般式〔2〕で表されるアリアルビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンを担持させることができる。これら

の樹脂ポリマーはホモポリマーであっても、コポリマーであってもよい。コポリマーとしては、例えば、スチレンとジビニルベンジルとの共重合体の架橋構造のものを好適に例示することができる。

【0049】更に有機高分子樹脂として化学構造中にフッ素元素を含有するフッ素含有有機高分子樹脂を用いる場合には、有機高分子樹脂を合成する際にフッ素含有モノマーを用いる方法の他、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)等のフッ素樹脂に前述の塩基性反応剤によりアニオンを発生することができる樹脂ポリマーをグラフト化することでもフッ素含有有機高分子樹脂が製造できる。フッ素樹脂への樹脂ポリマーのグラフト化法については特に限定しないが、フッ素樹脂への高エネルギー線照射により生成したラジカルを基点としたモノマーの重合により合成できる。高エネルギー線照射によりグラフト化する場合には高エネルギー線により容易に脱離可能な水素原子を有するフッ素樹脂が好ましい。

【0050】一般式〔2〕で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの具体例としては、フェニルビス(トリフルリル)メタン、2-ナフチルビス(トリフルリル)メタン、1-ナフチルビス(トリフルリル)メタン、2,4,6-トリメチルフェニルビス(トリフルリル)メタン、4-(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフルリル)メタン、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフルリル)メタン、ペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタン等のアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタン等が例示できる。また、 TfOH より強い有機酸であることからペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタンを用いることが好ましい。

【0051】また、一般式〔2〕で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの製造方法としては、アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩等を反応させ、次いで生成したアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンに有機金属又は金属塩からなる脱プロトン化剤と反応させ、得られるアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩を無水パーフルオロアルキルスルホン酸と反応させる方法が例示できる。

【0052】この製造方法に用いられるアリールハロメタンとしては、置換又は非置換のアリール基とハロゲン原子により置換されたメタンであれば特に制限されるものではなく、具体的には、ベンジルブロミド、2-ブロモメチルナフタレン、1-クロロメチルナフタレン、2,4,6-トリメチルフェニルメチルクロリド、4-(トリフルオロメチル)フェニルメチルブロミド、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルメチルブロミド、ペンタフルオロフェニルメチルブロミド等が例示できる。

【0053】一般式〔2〕で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの製造に用いられるパーフルオロアルキルスルフィン酸塩としては、トリフルオロメチルスルフィン酸、パーフルオロエチルスルフィン酸、パーフルオロプロピルスルフィン酸、パーフルオロイソプロピルスルフィン酸、パーフルオロブチルスルフィン酸、パーフルオロイソブチルスルフィン酸、パーフルオロペンチルスルフィン酸、パーフルオロネオペンチルスルフィン酸等のC1~8のパーフルオロアルキルスルフィン酸の金属塩を好適に例示でき、また金属塩としてはアルカリ金属塩や、アルカリ土類金属塩を例示できる。特にナトリウム塩等のアルカリ金属塩が好ましい。

【0054】一般式〔2〕で表されるアリールビス(パーフルオロアルキルスルホニル)メタンの製造方法における、アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩との求核置換反応は、触媒存在下で溶媒を用いて加熱還流することで、アリールメチルパーフルオロアルキルスルホンを高効率に合成できる。上記反応系におけるアリールハロメタンのモル濃度としては、0.2~0.4Mが好ましく、またトリフルオロメタンスルフィン酸ナトリウム塩等のパーフルオロアルキルスルフィン酸塩は、アリールハロメタンの1.0~1.5当量、特に1.3当量程度使用することが好ましい。

【0055】また、使用する触媒としては、テトラブチルアンモニウムヨウ化物、ヨウ化カリウム等のヨウ化物からなる触媒を好適に例示することができる。これら触媒の使用量はアリールハロメタンに対して2~20mol%、好ましくは5~10mol%を例示することができる。また、溶媒としてはアセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、ニトロプロパン等の溶媒を挙げることができる。極性と沸点が適しているという点で、特にプロピオニトリルを用いることが好ましい。

【0056】上記反応は、乾燥不活性ガス雰囲気中、例えば、アルゴン又は窒素雰囲気中の加熱還流下で行うことが好ましい。また反応温度を80~150℃、特に100~120℃として、12~48時間加熱還流下で反応を行うことが好ましい。これらの合成反応によって得られるアリールメチルトリフロンを精製方法としては、例えば、上記の条件下で反応して得られた反応溶液をろ過することにより塩を取り除き、展開溶媒としてヘキサンと酢酸エチル(EtOAc)とを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーや、ヘキサンとトルエンとを用いた再結晶操作等の方法が例示できる。

【0057】次に、アリールハロメタンとパーフルオロアルキルスルフィン酸塩との求核置換反応により生成したアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンを有機金属又は金属塩からなる脱プロトン化剤と反応させ、得られるアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンの金属塩をパーフルオロアルキルスルホン酸無水物と反応

させることにより、一般式〔2〕で表されるアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンを製造することができる。

【0058】上記脱プロトン化剤としては脱プロトン化作用を有する有機金属又は塩基性反応剤であれば特に制限されず、低級アルキルのアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩、具体的には $t\text{-BuLi}$ を好適に例示できる。また上記パーフルオロアルキルスルホン酸無水物としては、トリフルオロメタンスルホン酸無水物(TF_2O)、パーフルオロエタンスルホン酸無水物、パーフルオロプロパンスルホン酸無水物、パーフルオロイソプロパンスルホン酸無水物、パーフルオロブタンスルホン酸無水物、パーフルオロイソブタンスルホン酸無水物、パーフルオロペンタンスルホン酸無水物、パーフルオロイソペンタンスルホン酸無水物、パーフルオロネオペンタンスルホン酸無水物等のC1～8のパーフルオロアルキルスルホン酸無水物を好適に例示できるが、特に TF_2O が好ましい。

【0059】上記アリールメチルパーフルオロアルキルスルホンを、アルキルリチウム等の脱プロトン化剤と TF_2O 等のパーフルオロアルキルスルホン酸無水物と反応させる方法としては、特に制限されるものではない。例えばアリールメチルトリフロン等のアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンをジエチルエーテル等の溶媒に溶解した後アルキルリチウム等を -78°C で加え、5～10分間反応させ、反応後に TF_2O を加えて室温で1～2時間反応させる方法が、高収率でアリールビス（トリフルオロメチルスルホニル）メタン等のアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンを生成できるので好ましい。

【0060】また、高収率でアリールビス（トリフルオロメチルスルホニル）メタン等のアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンを得るため、アリールメチルトリフロン等のアリールメチルパーフルオロアルキルスルホンに対して、2.0～2.4当量のアルキルリチウム等の有機金属や1.0～1.2当量の TF_2O 等のパーフルオロアルキルスルホン酸無水物を反応させることが好ましい。

【0061】例えば、ベンジルトリフロンに対し $t\text{-BuLi}$ （1.2当量）を使用すると、フェニルビス（トリフリル）メタンはベンジルトリフロンより遥かに強い酸であるため、生成するフェニルビス（トリフリル）メタンをベンジルトリフロンのリチウム塩によってすぐに脱プロトン化を受け、フェニルビス（トリフリル）メタンはリチウム塩が生成し、得られたフェニルビス（トリフリル）メタンのリチウム塩は TF_2O との反応によってフェニルトリス（トリフリル）メタンに変換される。その結果、ベンジルトリフロンとフェニルトリス（トリフリル）メタンのモル比がほぼ1：1となり、フェニルビス（トリフリル）メタンはわずかしかな合成されない。

【0062】それに対して、ベンジルトリフロンに対し2.2当量の $t\text{-BuLi}$ を使用すると、生成するフェニルビス（トリフリル）メタンは $t\text{-BuLi}$ によって脱プロトン化を受け、ベンジルトリフロンが定量的にフェニルビス（トリフリル）メタンのリチウム塩に変換される。しかし、ペンタフルオロメチルブロミドを用いてペンタフルオロフェニルビス（トリフリル）メタンを製造する場合、1：1の割合でペンタフルオロフェニルビス（トリフリル）メタンと4-tert-ブチル-2,3,5,6-テトラフルオロフェニルビス（トリフリル）メタンが共に得られる（収率はそれぞれ45%）ことから、この場合は、1.0当量の $t\text{-BuLi}$ と0.5等量の TF_2O を用いると、4-tert-ブチル-2,3,5,6-テトラフルオロフェニルビス（トリフリル）メタンの生成が完全に抑制され、ペンタフルオロフェニルビス（トリフリル）メタンが TF_2O をベースに高収率で得ることができる。

【0063】本工程における樹脂ポリマーとアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩との反応は、以下の方法で行うことができる。まず、樹脂ポリマーをトルエン、ベンゼン等の溶媒に膨潤させ、不活性ガス雰囲気中で塩基性反応剤を添加し $20\sim 80^\circ\text{C}$ の範囲、好ましくは 60°C に加熱し、攪拌した後、室温に戻し溶液部分を除去する。その樹脂に、反応溶媒を加え一旦、 $-10\sim 25^\circ\text{C}$ の範囲、好ましくは 0°C に冷却し、アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンの金属塩を加えて室温とし攪拌した後、 $25\sim 85^\circ\text{C}$ の範囲、好ましくは 70°C に加熱して、樹脂ポリマーにアリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンを担持させる。その後、冷却、洗浄、乾燥を行うことで高分子担持型アリールビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンが得られる。

【0064】塩基性反応剤としては、樹脂ポリマーにアニオンを発生させ得るものであれば特に制限されないが、ブチルリチウム等のアルキルリチウムが好ましく、反応溶媒としてはベンゼンとテトラヒドロフランの混合液が反応収率の点で好ましい。ベンゼンはトルエンと異なり、上記ブチルリチウム等と反応することがなく、収率が向上できる。

【0065】（燃料電池）本実施形態の燃料電池はPEFCである。本実施形態の燃料電池としては燃料電池セルを複数積層したスタックを形成しているものを規定する。そして高分子電解質膜としては前述した本発明の高分子電解質膜を用いる。なお、本燃料電池の高分子電解質膜はすべて本発明の高分子電解質膜とする必要はなく、一部に他の種類の高分子電解質膜（例えば従来高分子電解質膜であるペルフルオロスルホン酸系樹脂）を用いてもよい。

【0066】高分子電解質膜を挟んだ両側の反応電極にそれぞれ燃料ガスと酸化剤ガスを供給するガス供給装

置がそれぞれ対応する側のセパレータから接続される。そして燃料ガスとしては水素ガスを酸化剤ガスとして空気をそれぞれ便宜的に規定する。

【0067】本燃料電池の燃料電池セルは電解質膜の両側を反応電極で挟持した後にさらに拡散層で挟持したMEAの両側をセパレータで挟持した構造をもつ。

【0068】反応電極については特に限定されず、通常のものを使用可能である。たとえば、カーボン粉末上に白金や白金のアロイを分散させた触媒を用いることが可能である。たとえば、この触媒をそのまま若しくは本発明の電解質溶液等の結着剤等と混合して電解質膜表面で製膜することで反応電極を形成できる。

【0069】拡散層はたとえば一般的なカーボン粉末と撈水性高分子粉末との混合物を用いることができる。本発明の電解質溶液を含有させて形成することもできる。

【0070】セパレータも一般的に使用されている材質、形態のものが使用できる。セパレータには流路が形成され、その流路には反応ガスを供給するためのガス供給装置が接続されると同時に、反応しなかった反応ガス及び発生した水を除去する手段とが接続される。

【0071】本燃料電池では高分子電解質膜の含水率がプロトン伝導性発現に与える影響が小さいので、高分子電解質膜の含水率を制御する手段（加湿器等の特に高分子電解質膜の含水率を向上する手段）を省略乃至は簡略化することができる。

【0072】

【実施例】以下に、具体例を掲げてこの発明を更に説明するが、この発明の範囲はこれらの例示に限定されるものではない。

【0073】【実施例】

〔高分子電解質膜の製造：高分子電解質膜を構成する高分子材料の合成〕

（分析方法及び材料）赤外線スペクトルは、Shimadzu FTIR-9100で測定した。 ^1H -NMRスペクトルは、Varian Gemini-300（300 MHz）核磁気共鳴装置で測定した。 ^1H -NMRの化学シフトは、内部標準（0 ppmにおけるテトラメチルシラン）としての溶剤を使用したppmで表した。分裂パターンは、一重項をs、二重項をd、三重項をt、四重項をq、多重項をm、ブロードピークをbrとして示した。 ^{13}C -NMRスペクトルは、Vari-

an Gemini-300（125 MHz）核磁気共鳴装置で測定し、内部標準（77.0 ppmにおける CDCl_3 ）としての溶剤を使用したppmで表した。

^{19}F -NMRスペクトルは、Varian Gemini-300（282 MHz）核磁気共鳴装置で測定し、内部標準（-64.0 ppmにおける $\text{CF}_3\text{C}_5\text{H}_5$ ）としての溶剤を使用したppmで表した。高速液体クロマトグラフィ（HPLC）分析は、Shimadzu LC-10AD機器とSPD-M10A UV検出器でキラルカラム（Daicel, AS又はOD-H）を使用して行った。以下の合成反応は全てオープンで乾燥させたガラス機器中でマグネチックスターラーを用いて行った。反応生成物は、シリカゲルE. Merck 9385又はシリカゲル60エキストラピュア上でフラッシュクロマトグラフィにより精製した。

【0074】（合成反応1：アリアルメチルトリフロン（の合成）表1に示す各種アリアルハロメチル（10 mmol）、トリフルオロメタンスルフィン酸ナトリウム（2.0 g : 13 mmol）、プロピオニトリル（30 mL）、テトラブチルアンモニウムヨウ化物（0.37 g : 1 mmol）の混合溶液を約1日間アルゴン雰囲気下で加熱還流した。加熱還流後、反応溶液を室温に冷やし、汙過によって塩を取り除いた後濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン-EtOAc）あるいは再結晶操作（ヘキサン-トルエン）によって精製し、アリアルメチルトリフロンを得た。各アリアルメチルトリフロンの収率を表1に示し、各アリアルメチルトリフロンの物性を以下に示す。表1から、トリフルリル源としての求電子反応剤にトリフルオロメタンスルフィン酸ナトリウム（TfNa）を用いて、テトラブチルアンモニウムヨウ化物触媒存在下でプロピオニトリルを溶媒に用いてアリアルハロメタンと加熱還流させることにより、Hendricksonらの方法（Synthesis, 691, 1997）より高収率でアリアルメチルトリフロンを得ることがわかった。また表1から、ペンタフルオロフェニルメチルトリフロンが、収率89%で得られたことがわかる。

【0075】

【表1】

| アリアルハロメタン | | アリアルメチルトリフロン [収率 (%)] | |
|---|--|---|-----|
| PhCH ₂ Br | | PhCH ₂ Tf | 94 |
| 2-NaphCH ₂ Br | | 2-NaphCH ₂ Tf | >99 |
| 1-NaphCH ₂ Cl | | 1-NaphCH ₂ Tf | 99 |
| 2, 4, 6-Me ₃ C ₆ H ₂ CH ₂ Cl | | 2, 4, 6-Me ₃ C ₆ H ₂ CH ₂ Tf | 90 |
| 4-CF ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ Br | | 4-CF ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ Tf | >99 |
| 3, 5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ Br | | 3, 5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ Tf | 76 |
| C ₆ F ₅ CH ₂ Br | | C ₆ F ₅ CH ₂ Tf | 89 |

【0076】ベンジルトリフロン (2-Benzyl Triflone; J. Fluorine Chem. 66. 301. 1994): IR (KBr) 1362, 1347, 1223, 1198, 1188, 1125, 776, 698, 640, 525, 507 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 4.48 (s, 2H), 7.42-7.47 (m, 5H); ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz) δ -77.6 (s, 3F, CF₃).

・2-ナフチルメチルトリフロン (2-Naphthylmethyl Triflon): IR (KBr) 1358, 1345, 1221, 1194, 1125, 831, 756, 658, 608, 486 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 4.65 (s, 2H), 7.50 (dd, J=1.8, 8.4 Hz, 1H), 7.54-7.58 (m, 2H), 7.86-7.94 (m, 4H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz), δ 56.3, 119.8 (q, J_{CF}=326 Hz, 1C), 120.3, 126.9, 127.4, 127.5, 127.8, 128.1, 129.2, 131.5, 133.1, 133.6; ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz) δ -77.6 (s, 3F, CF₃). Anal. Calcd for C₁₂H₉O₂F₃S: C, 52.55; H, 3.31; F, 20.78; S, 11.69. Found C, 52.51; H, 3.33; F, 20.81; S, 11.65.

・1-ナフチルメチルトリフロン (1-Naphthylmethyl Triflone): IR (KBr) 1510, 1358, 1223, 1200, 804, 776, 658, 486 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 4.99 (s, 2H), 7.53 (dd, J=7.8, 8.4 Hz, 1H), 7.62 (d, J=7.8 Hz, 1H), 7.58 (ddd, J=0.9, 6.9, 8.3 Hz, 1H), 7.65 (ddd, J=1.5, 6.9, 8.4 Hz, 1H), 7.93 (dd, J=1.5, 8.3 Hz, 1H),

7.98 (dd, J=8.4 Hz, 1H), 8.04 (dd, J=0.9, 8.4 Hz, 1H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 53.0, 119.2, 120.0 (q, J_{CF}=326 Hz, 1C), 123.3, 125.3, 126.5, 127.5, 129.0, 131.1, 131.5, 132.3, 134.0; ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz) δ -78.1 (s, 3F, CF₃). Anal. Calcd for C₁₂H₉O₂F₃S: C, 52.55; H, 3.31; F, 20.78; S, 11.69. Found C, 52.53; H, 3.29; F, 20.75; S, 11.73.

・2, 4, 6-トリメチルフェニルメチルトリフロン (2, 4, 6-Trimethylphenylmethyl Triflone): IR (KBr) 1358, 1206, 1117, 864, 619, 550, 500, 469 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 2.29 (s, 3H), 2.43 (s, 6H), 4.62 (s, 2H), 6.96 (s, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 20.3, 21.0 (2C), 49.8, 117.0, 120.0 (q, J_{CF}=326 Hz, 1C, CF₃), 129.9 (2C), 139.7 (2C), 139.8; ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz) δ -79.7 (s, 3F, CF₃). Anal. Calcd for C₁₁H₁₃O₂F₃S: C, 49.62; H, 4.92; F, 21.40; S, 12.04. Found C, 49.58; H, 4.53; F, 21.35; S, 12.06.

・4-(トリフルオロメチル)フェニルメチルトリフロン (4-(Trifluoromethyl)phenylmethyl Triflone; Synthesis, 691, 1997): IR (KBr) 1356, 1341, 1227, 1210, 1144, 1121, 855, 658, 513 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 4.53 (s, 2H), 7.58 (d, J=8.0 Hz, 2H), 7.72 (d, J

=8.0 Hz, 2H): ^{19}F -NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -77.5 (s, 3F, CF_3), -64.3 (s, 3F, CF_3).

・3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルメチルトリフロン 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenylmethyl Trifluoromethane: IR (KBr) 1376, 1362, 1277, 1175, 1117, 918, 910, 669 cm^{-1} : ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 4.60 (s, 2H), 7.91 (s, 2H), 8.01 (s, 1H): ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 55.0, 119.6 (q, $J_{\text{CF}}=326\text{ Hz}$, 1C, CF_3), 122.6 (q, $J_{\text{CF}}=272\text{ Hz}$, 2C, 2CF_3), 124.2 (septet, $J_{\text{CF}}=4\text{ Hz}$, 1C), 126.1, 131.3 (2C), 132.9 (q, $J_{\text{CF}}=34\text{ Hz}$, 2C): ^{19}F -NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -77.4 (s, 3F, CF_3), -64.3 (s, 6F, 2CF_3). Anal. Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_2\text{F}_9\text{S}$: C, 33.53; H, 0.84; F, 47.74; S, 8.95. Found C, 33.48; H, 0.91; F, 47.87; S, 8.89.

・ペンタフルオロフェニルメチルトリフロン (Pentafluorophenylmethyl Trifluoromethane): IR (KBr) 1509, 1374, 1210, 1121, 995 cm^{-1} : ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 4.64: ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 44.3, 100.0 (dt, $J_{\text{CF}}=4, 17\text{ Hz}$, 1C, ipso-C), 119.5 (q, $J_{\text{CF}}=326\text{ Hz}$, 1C, CF_3), 137.9 (d, $J_{\text{CF}}=251\text{ Hz}$, 2C, 2m-C), 142.8 (d, $J_{\text{CF}}=258\text{ Hz}$, 1C, p-C), 145.9 (d, $J_{\text{CF}}=252\text{ Hz}$, 2C, 2o

-C): ^{19}F -NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -160.0 (d, $J=15.2\text{ Hz}$, 2F, 2m-F), 149.0 (s, 1F, p-F), 139.4 (d, $J=15.2\text{ Hz}$, 2F, 2o-F), -78.3 (s, 3F, CF_3). Anal. Calcd for $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_2\text{F}_8\text{S}$: C, 30.59; H, 0.64; F, 48.38; S, 10.21. Found C, 30.49; H, 0.73; F, 48.37; S, 10.18.

(合成反応2: アリールビス(トリフリル)メタンの合成) 合成反応1により得られた各アリールメチルトリフロン(0.5 mmol)をジエチルエーテル(3 mL)に溶解してそれぞれの溶液を調整した。これらの溶液を -78°C まで冷却してから1.1当量(0.55 mmol)の $t\text{-BuLi}$ (0.34 mL, 1.6 Mのペンタン溶液)を加え、10分間攪拌した後、続いて Tf_2O (46 μL , 0.275 mmol)を加え、反応溶液を室温まで上げて更に1時間攪拌した。再び -78°C に冷却した後、1.1当量(0.55 mmol)の $t\text{-BuLi}$ (0.34 mL, 1.6 Mのペンタン溶液)を加え、10分間攪拌した後、 Tf_2O (46 μL , 0.275 mmol)を加え、反応溶液を室温まで上げて更に1時間攪拌した。その後、水を加えて反応を止め、中和した後、ヘキサンで洗浄した。これら水相を4 Mの塩酸で酸性にし、ジエチルエーテルで2回抽出した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥、濾過、濃縮してアリールビス(トリフリル)メタンを固体として得た。更なる精製は必要としなかった。各アリールメチルトリフロンの収率を表2に示し、各アリールメチルトリフロンの物性を以下に示す。

[0077]

[表2]

アリールメチルトリフロン アリールビス(トリフリル)メタン [収率(%)]

| | | |
|--|---|----|
| 2-NaphCH ₂ Tf | 2-NaphCHTf ₂ | 84 |
| 1-NaphCH ₂ Tf | 1-NaphCHTf ₂ | 98 |
| 2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ CH ₂ Tf | 2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ CHTf ₂ | 89 |
| 4-CF ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ Tf | 4-CF ₃ C ₆ H ₄ CHTf ₂ | 87 |
| 3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ Tf | 3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ CHTf ₂ | 75 |
| C ₆ F ₅ CH ₂ Tf | C ₆ F ₅ CHTf ₂ | 45 |

[0078]・フェニルビス(トリフリル)メタン (Phenylbis(triflyl)methane: J. Org. Chem. 38, 3358, 1973, Heteroatom Chem. 5, 9, 1994): IR (KBr) 2950, 1381, 1242, 1219, 1184, 1102, 806, 695, 660, 6

08, 585, 507 cm^{-1} : ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.97 (s, 1H), 7.54-7.68 (m, 5H): ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 80.7, 119.3, 119.3 (q, $J_{\text{CF}}=329\text{ Hz}$, 2C, 2CF_3), 130.0 (2C), 131.8 (br), 132.9

(2C): ^{19}F -NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -73.8 (s, 6F, 2CF_3).
 ・2-ナフチルビス(トリフルリル)メタン(2-Naphthylbis(triflyl)methane): IR (KBr) 1393, 1381, 1244, 1213, 1103, 646, 586 cm^{-1} ; ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 6.10 (s, 1H), 7.61-7.71 (m, 3H), 7.92-7.99 (m, 2H), 8.03 (d, $J=8.4$ Hz, 2H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 80.9, 116.3, 119.3 (q, $J_{\text{CF}}=329$ Hz, 2C, 2CF_3), 127.7, 128.0, 128.8, 129.1, 130.1, 132.8, 133.4, 134.7; ^{19}F -NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -73.6 (s, 6F, 2CF_3): HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{F}_6\text{S}_2$ [M] $^+$ 405.9768, found 405.9761.

・1-ナフチルビス(トリフルリル)メタン(1-Naphthylbis(triflyl)methane): IR (KBr) 1389, 1383, 1215, 1111, 770, 650, 504 cm^{-1} ; ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 6.87 (s, 1H), 7.62-7.80 (m, 4H), 8.02 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 8.16 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 8.37 (d, $J=7.5$ Hz, 1H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 74.6, 114.1 (s, 1C, ipso-C), 119.4 (q, $J_{\text{CF}}=328$ Hz, 2C, 2CF_3), 119.9, 125.4, 127.0, 128.9, 130.1, 131.5, 131.7, 133.8, 134.0; ^{19}F -NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -74.2 (s, 6F, 2CF_3): HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4\text{F}_6\text{S}_2$ [M] $^+$ 405.9768, found 405.9761.

・2,4,6-トリメチルフェニルビス(トリフルリル)メタン(2,4,6-Trimethylphenylbis(triflyl)methane): IR (KBr) 1397, 1383, 1217, 1119, 1107, 642, 590 cm^{-1} ; ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 2.33 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.61 (s, 3H), 6.48 (s, 1H), 7.00 (s, 1H), 7.08 (2, 1H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 0.2, 21.1, 22.2, 77.7, 115.9, 119.4 (q, $J_{\text{CF}}=328$ Hz, 2C, 2CF_3), 130.4, 132.2, 140.0, 142.2, 142.6; ^{19}F -NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -76.3 (s, 6F, 2CF_3): HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{F}_6\text{S}_2$

[M] $^+$ 398.0081, found 398.0089.

・4-(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフルリル)メタン(4-(Trifluoromethyl)phenylbis(triflyl)methane): IR (KBr) 1393, 1383, 1327, 1231, 1171, 1136, 1111, 860, 671, 610 cm^{-1} ; ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.98 (s, 1H), 7.84 (s, 4H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 80.4, 120.0 (q, $J_{\text{CF}}=329$ Hz, 2C, 2CF_3), 123.8 (q, $J_{\text{CF}}=271$ Hz, 1C, CF_3), 124.2, 127.6 (q, $J=4$ Hz, 2C), 133.0 (2C), 135.6 (q, $J_{\text{CF}}=33$ Hz, 1C); ^{19}F -NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -73.5 (s, 6F, 2CF_3), -64.7 (s, 3F, CF_3): HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{F}_9\text{S}_2$ [M] $^+$ 423.9486, found 423.9471.

・3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルビス(トリフルリル)メタン(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenylbis(triflyl)methane): IR (KBr) 1395, 1374, 1285, 1223, 1194, 1179, 1144, 1105, 936, 909, 629, 519 cm^{-1} ; ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 6.05 (s, 1H), 8.13 (s, 2H), 8.18 (s, 1H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 78.9, 119.2 (q, $J_{\text{CF}}=329$ Hz, 2C, 2CF_3), 122.2 (q, $J_{\text{CF}}=272$ Hz, 2C, 2CF_3), 122.9, 126.7 (septet, $J_{\text{CF}}=4$ Hz), 131.6 (s, 2C), 133.8 (q, $J=35$ Hz, 2C); ^{19}F -NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -73.2 (s, 6F, 2CF_3), -64.3 (s, 6F, 2CF_3): HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_4\text{F}_{12}\text{S}_2$ [M] $^+$ 472.9375, found 472.9372.

・ペンタフルオロフェニルビス(トリフルリル)メタン(Pentafluorophenylbis(triflyl)methane): Mp. 86~87°C; IR (KBr) 1522, 1501, 1347, 1321, 1198, 1127, 1024, 988, 513 cm^{-1} ; ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 6.21 (brs, 1H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 70.4, 98.0 (s, 1C, ipso-C), 119.2 (q, $J_{\text{CF}}=330$ Hz, 2C, 2CF_3), 137.8 (d, $J_{\text{CF}}=258$ Hz, 1C, m-C), 138.6 (d, $J_{\text{CF}}=257$ Hz, 1C, m-C), 144.7 (d, $J_{\text{CF}}=264$

Hz, 1C, p-C), 145.4 (d, $J_{CF}=262$ Hz, 1C, o-C), 147.2 (d, $J_{CF}=262$ Hz, 1C, o-C): ^{13}C -NMR (CD_3OD (δ 49.0), 125 MHz) δ 56.2, 109.1 (dt, $J=6.19$ Hz, 1C, ipso-C), 122.4 (q, $J_{CF}=324$ Hz, 2C, $2CF_3$), 138.5 (d, $J_{CF}=250$ Hz, 2C, 2m-C), 143.0 (d, $J_{CF}=251$ Hz, 1C, p-C), 150.0 (d, $J_{CF}=245$ Hz, 1C, o-C), ^{19}F -NMR ($CDCl_3$, 282 MHz) δ -157.9 (dt, $J=6.2, 21.5$ Hz, 1F, m-F), -156.8 (dt, $J=6.2, 21.5$ Hz, 1F, m-F), -142.6 (tt, $J=5.9, 21.5$ Hz, 1F, p-F), -140.3 (br, 1F, o-F), -127.7 (ddd, $J=5.9, 15.2, 21.5$ Hz, 1F, o-F), -75.2 (s, 6F, $2CF_3$): HRMS (EI) calcd for $C_9H_4O_4F_{11}S_2$ (M) $^+$ 445.9141, found 445.9137.

(合成反応3: ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンのパラ位特異的な求核置換) また、表2にペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンの収率が45%と記載されているように、ペンタフルオロフェニルメチルトリフロンを用いてペンタフルオロフェニル

ビス(トリフリル)メタンを製造する場合、1:1の割合でペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンと4-tert-ブチル-2,3,5,6-テトラフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンが共に得られることがわかった(収率はそれぞれ45%)。しかし、1.0当量のt-BuLiと0.5当量の Tf_2O を用いた場合では、4-tert-ブチル-2,3,5,6-テトラフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンの生成が完全に抑制され、ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンは Tf_2O をベースに95%の収率で得られることがわかった。そこで、ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンのパラ位特異的な求核置換の一般性と範囲を調べるために、ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンと種々のアルキルリチウム試薬との反応について調べた。アルキルリチウム試薬の種類と反応条件とペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンのパラ位置置換体の収率を表3に示す。なお、表3に示されたペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンのパラ位置置換体は、ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンとアルキルリチウム試薬との反応生成物を塩酸溶液で洗浄することにより得られ、また、表3中「Bn」はベンジル基を表す。

【0079】

【表3】

| RLi(equiv) | conditions | 5, yield(%) |
|--|-------------------|-------------|
| t-BuLi (3) | -78°C, 1h | 87 |
| BuLi (3) | -78°C, 1h | >95 |
| BuLi (5) | -78°C, 1h | 83 |
| PhLi (3) | -78°C to rt, 1day | >95 |
| 3,4,5-F ₃ C ₆ H ₂ Li (5) | -20°C to rt, 3h | 75 |
| 3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ Li (5) | -20°C to rt, 3h | 70 |

【0080】(合成反応4: リチウムペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドの合成) 合成反応2で得られたペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタン(1mmol)と、LiOH·H₂O(1mmol)とをジエチルエーテル(10mL)に溶かし室温で12時間攪拌した後、濃縮乾燥して白い粉末のリチウムペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドを得た(100%収率)。この得られたリチウムペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドの物性を以下に示す。

【0081】リチウムペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチド(Lithium Pentafluorophenylbis(triflyl)methide): ^{13}C -NMR (CD_3OD , 125MHz) δ 56.1, 109.0 (dt, $J=4.19$ Hz,

z, 1C, ipso-C), 122.3 (q, $J_{CF}=324$ Hz, 2C, $2CF_3$), 138.5 (d, $J_{CF}=247$ Hz, 2C, 2m-C), 143.0 (d, $J_{CF}=251$ Hz, 1C, p-C), 149.5 (d, $J_{CF}=245$ Hz, 2C, 2o-C)。

(合成反応5: 銀(I)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドの合成) アルミニウムホイルで光を遮断した反応フラスコ内でペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタン(0.20g, 0.40mmol)の水溶液(3mL)に Ag_2CO_3 (66mg, 0.24mmol)を加え室温で12時間攪拌した後、固体が残っているようであれば濾過してから濃縮し、銀(I)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンの白色固体を得た(収率99%以上)。この得られた銀(I)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メ

チドの物性を以下に示す。

【0082】・銀(I)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチド(Silver(I)Pentafluorophenylbis(triflyl)methide): ^{19}F -NMR(CDCl_3 , 282 MHz) δ -162.6 dt, $J=7.6, 21.4$ Hz, 2F, 2m-F), -150.6 (t, $J=21.4$ Hz, 1F, p-F), -134.7-134.6 (m, 2F, 2o-F), -79.5 (s, 6F, 2C F_3)。

(合成反応6: スカンジウム(III)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドの合成(その1)) SC_2O_3 (21 mg, 0.155 mmol) とペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタン(0.277 g, 0.62 mmol) を水(0.5 mL) 中で12時間加熱還流した。その後、未反応の SC_2O_3 を濾過によって除去し濃縮した。得られた粗生成物をクロロホルムで洗い、未反応のペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンを除去した後、真空ポンプで減圧にし、100℃で乾燥することによりスカンジウム(III)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドの白色粉末を得た(50%収率)。

【0083】(合成反応7: スカンジウム(III)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドの合成(その2)) 合成反応4により得られた銀(I)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチド(0.19 g, 0.34 mmol) と $\text{Sc}(\text{III})\text{Cl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ (29 mg, 0.11 mmol) をジエチルエーテル(3 mL) 中、室温で12時間攪拌した。その後、塩化銀を濾過によって除去し濃縮した。未反応のペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メタンを除去し、真空ポンプで減圧にし、100℃で乾燥することによりスカンジウム(III)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドの白色粉末を得た(50%収率)。合成反応5や実合成反応6で得られたスカンジウ

ム(III)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチドの物性を以下に示す。

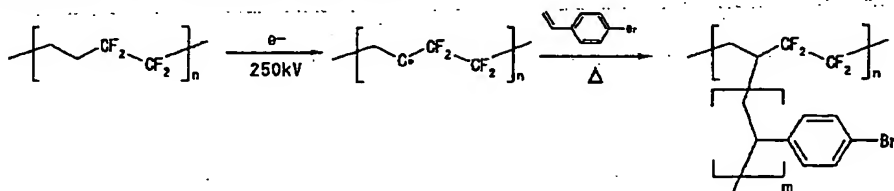
【0084】・スカンジウム(III)ペンタフルオロフェニルビス(トリフリル)メチド(Scandium(III)Pentafluorophenylbis(triflyl)methide): Mp. >250℃(decomposed): ^{13}C -NMR(CD_3OD (δ 49.0), 125 MHz) δ 56.2, 109.0 (dt, $J_{\text{CF}}=2, 20$ Hz, 1C, ipso-C), 122.3 (q, $J_{\text{CF}}=324$ Hz, 2C, 2C F_3), 137.8 (d, $J_{\text{CF}}=247$ Hz, 2C, 2m-C), 142.3 (d, $J_{\text{CF}}=251$ Hz, 1C, p-C), 148.9 (d, $J_{\text{CF}}=245$ Hz, 2C, 2o-C): ^{19}F -NMR(CD_3OD , 282 MHz) δ -166.4 (di, $J=6.1, 21.3$ Hz, 2F, 2m-F), -155.9 (t, $J=21.3$ Hz, 1F, p-F), -134.9~-134.9 (m, 2F, 2o-F), -80.9 (s, 6F, 2C F_3)。

(合成反応8: 4-ブロモポリスチレン樹脂(ETFEグラフト型)の製造) ETFEからなる樹脂薄膜(厚み25 μm 、面積100 cm^2) に対して、加速電圧250 kVの電子線を400 kGy照射した。その後、予め窒素で30分間バブリングを行い脱気をした、4-ブロモスチレン: トルエン=1:1(体積比)溶液に浸漬し、窒素バブリングを行いながら、70℃で3時間重合を行った(化6)。なお、化6中のnは5000~数万、mは数百であった。

【0085】ETFEにグラフト重合されていない高分子をNメチルピロリドンで抽出除去した。なお、グラフト鎖は、元となったETFE樹脂薄膜に対して、78質量%の割合で導入された。

【0086】

【化6】



【0087】(合成反応9: ポリスチレン担持型アリアルビス(トリフルオロメタンスルホニル)メタンの製造) 合成反応8で合成した4-ブロモポリスチレン樹脂(ETFEグラフト型)にリチウムペンタフルオロフェニルビス(トリフルオロメタンスルホニル)メチドを担持させ、ポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス(トリフルオロメタンスルホニル)メタンを次のようにして製造した(化7)。

【0088】合成反応8で合成した樹脂をベンゼン(5

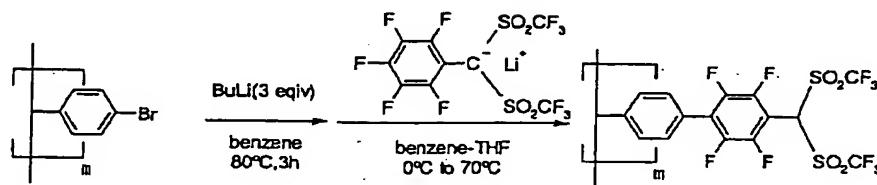
mL)に膨潤させ、アルゴン雰囲気下、室温で樹脂に含まれるBr基の3倍当量のブチルリチウム(1.6 Mヘキサン溶液)を加えた。この混合溶液を60℃(バスの温度)に加熱し、3時間攪拌した後、一旦室温まで戻し、溶液部分のみをシリンジを用いて除去した。残った樹脂にベンゼン(1 mL)とTHF(1 mL)を加え、0℃まで冷却し、合成反応4で得られたリチウムペンタフルオロフェニルビス(トリフルオロメタンスルホニル)メチド(1.36 g, 3 mmol)を加えた。次い

で、反応溶液を室温まで昇温して2時間攪拌した後、更に70℃（バスの温度）で12時間攪拌した。次に、反応溶液を0℃まで冷却し、4M塩酸（10mL）を加えた。続いて樹脂を集め、その樹脂を蒸留水（10mL）、蒸留水（5mL）-THF（5mL）混合溶液、THF（10mL）、ジエチルエーテル（10mL）を

用いて順次洗浄した。最後に1torrの減圧下、80℃で5時間乾燥し、高分子材料としてのポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス（トリフルオロメタンスルホニル）メタンを得た。

【0089】

【化7】



【0090】得られたポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス（トリフルオロメタンスルホニル）メタンの元素分析によるフッ素含有量から求めたブレンステッド酸担持率は1.06mmol/gであった。ポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス（トリフルオロメタンスルホニル）メタンの物性を以下に示す。

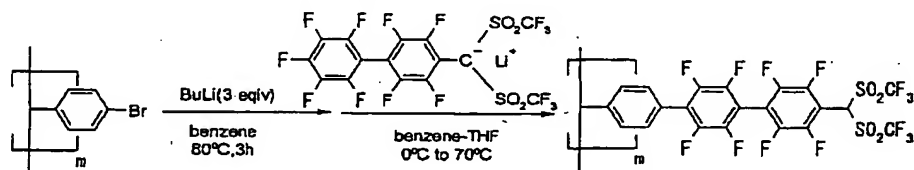
【0091】・ポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス（トリフルオロメタンスルホニル）メタン（Polystyrene resin, cross-l

inked with 2% divinylbenzene with Pentafluorophenyl bis(triflyl)methane): IR (KBr) 1475, 1352, 1194, 1119, 1022, 976, 700, 612 cm⁻¹.

（その他の合成反応）

【0092】

【化8】



【0093】〔高分子電解質膜の製造：高分子材料の製膜〕得られた高分子材料としてのポリスチレン担持型ペンタフルオロフェニルビス（トリフルオロメタンスルホニル）メタンを本実施例の高分子電解質膜とした。実施例の高分子電解質膜は膜厚70μmであった。

【0094】〔比較例〕従来のペルフルオロスルホン酸系電解質膜としてデュボン社製、Nafion 112を用いた。比較例の高分子電解質膜は膜厚50μmであった。

【0095】〔試験〕実施例及び比較例の高分子電解質膜について含水率とプロトン伝導度との関係を測定した。含水率として各高分子電解質膜の保水率を測定し

た。保水率の測定は25℃においてイオン交換水にそれぞれの高分子電解質膜を12時間浸漬させて平衡に達した後に質量（保水質量）を測定し、乾燥質量に対する値とした。具体的には（保水率）＝（保水質量－乾燥質量）／（乾燥質量）×100（％）により算出した。

【0096】プロトン伝導度はそれぞれの高分子電解質膜を3.8mol/Lの硫酸溶液中に12時間浸漬した後に、硫酸溶液中でそのまま直流4端子法にて測定した。

【0097】結果を表4に示す。

【0098】

【表4】

| | 保水率 | 含水率 | プロトン伝導度(S/cm) |
|-----|------|-----|--------------------|
| 実施例 | 5%以下 | — | 4×10 ⁻⁶ |
| 比較例 | 30% | — | 0.06 |
| | — | 約3% | 測定できず |

【0099】なお、比較例の試料は乾燥状態（大気中：含水率約3％）で抵抗値が大きく、プロトン伝導度が測定できなかった。

【0100】表4から明らかなように、実施例の高分子電解質膜は保水率が低いにも関わらず、プロトン伝導度を示した。それに対して比較例の高分子電解質膜は、実施例の高分子電解質膜と同程度の含水率に調整すると、

ほとんどプロトン伝導性を示さないことが明らかとなった。したがって、実施例の高分子電解質膜を燃料電池に適用することで、高分子電解質膜の含水率を精密に制御せず高分子電解質膜の含水率が低くなったとしても十分なプロトン伝導性を発現できる。つまり、高分子電解質膜に対する含水率制御手段を省略乃至は簡略化することができるので、燃料電池全体としても構成を簡略化する

ことが可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 山本 尚

愛知県名古屋市昭和区山手通1丁目17番地
の1

(72)発明者 石原 一彰

愛知県江南市般若町東山78番地

Fターム(参考) 4J100 AB07P AB09P BA57P BB07P
BB18P BC43P CA01 CA31
DA56 HA27 HC05 HC71 HC83
HE14 JA43
5G301 CA30 CD01 CD10
5H026 AA06 BB08 BB10 CX05 EE17
EE18 EE19